ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1878.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ ET BERTHELOT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XIV.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1878

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES ISOMÈRES ET LES DÉRIVÉS

DU

CAMPHRE ET DU BORNÉOL,

Par M. J. de MONTGOLFIER.

INTRODUCTION.

Je me suis proposé d'étudier dans ce travail les isoméries de pouvoir rotatoire du camphre, et surtout celles du bornéol, qui forme, comme je l'ai reconnu, une série à part dans les corps jouissant du pouvoir rotatoire, série douée de propriétés tout à fait nouvelles. Ses isoméries sont, en effet, de deux espèces : on peut avoir, d'une part, des *bornéols de pouvoir rotatoire différent donnant par oxydation un seul et même camphre*, et, d'autre part, des *bornéols de pouvoir rotatoire différent, mais dont l'oxydation donne des camphres isomériques*. On verra ces camphres isomériques et les camphols correspondants rentrer dans le cadre général des corps doués de pouvoir rotatoire; au contraire, aucune des catégories établies autrefois par M. Pasteur dans son mémorable travail ne peut s'appliquer aux corps qui présentent la première espèce d'isomérie.

La comparaison des pouvoirs rotatoires de divers composés de la série camphorique ne m'a pas donné tous les

résultats que j'en attendais, mais l'étude de ces divers corps m'a permis de reconnaître certaines réactions importantes, dont les principales justifient l'institution de la classe des carbonyles, tout en rapprochant le camphre, plus qu'on ne l'a fait jusqu'à ce jour, des aldéhydes proprement dits.

Ce travail sera donc divisé en deux Parties :

La première sera consacrée aux isoméries du camphol et du camphre ;

La seconde à l'étude, surtout chimique, de leurs dérivés.

HISTORIQUE.

Les premiers travaux sur le camphre sont dus à Kosegarten (1) qui, en 1785, obtint dans l'action de l'acide nitrique l'acide camphorique, dont Bouillon-Lagrange (2), Brandes (3) et Bucholz (4) étudièrent plus tard les propriétés. Th. de Saussure (5) fit, en 1820, les premiers essais d'analyse du camphre, mais c'est M. Dumas qui, en 1832 (6), en donna la première analyse exacte et établit sa formule $C^{20}H^{16}O^{2}$ d'une façon définitive. Il signalait en même temps ses rapports avec l'essence de térébenthine et les autres carbures de formule $C^{20}H^{16}$, dont il ne diffère que par 2 équivalents d'oxygène.

En faisant réagir sur le camphre l'acide phosphorique anhydre, M. Dumas (7) le transforme ensuite en cymène,

---

(1) Kosegarten, *Dissert. de Camphora*, etc., Gœttingue, 1785.

(2) Bouillon-Lagrange, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXIII, p. 153, et t. XXVIII, p. 19 et 221.

(3) Brandes, *Journal f. Chemie und Ph. de Shweiger*, t. XXVIII, p. 269.

(4) Bucholz, *Journal f. Chemie und Phys. de Gehlen*, t. IX, p. 332.

(5) Th. de Saussure, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIII, p. 275.

(6) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. L, p. 226.

(7) Dumas, *loco citato*, et Dumas et Peligot, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. IV, p. 496.

dont Delalande étudia les dérivés sulfoconjugués en les comparant à ceux du cymène de l'essence de cumin. Delalande ([1]) découvrit quelque temps après une combinaison remarquable et caractéristique du camphre, en le faisant réagir sur la chaux sodée à haute température ; les deux corps, mis en présence, s'unissent, sans décomposition ni dégagement de gaz, en formant un nouvel acide, l'acide campholique, dérivé du camphre par simple hydratation.

Vers la même époque, Pelouze ([2]), étudiant une matière camphrée venant de Bornéo, y reconnut un nouveau corps différant seulement par H^2 du camphre ordinaire et susceptible de lui donner naissance par oxydation ; il ne voulut cependant point voir dans cette transformation une relation directe avec le camphre et ne fit aucune hypothèse sur sa constitution. M. Berthelot ([3]) a, depuis, démontré que le camphre de Bornéo, ou bornéol, est un véritable alcool, capable de s'unir aux acides avec séparation d'eau pour former des éthers. Le camphre est son aldéhyde. M. Berthelot parvint, en effet, à le transformer en bornéol par l'action de la potasse alcoolique.

D'autre part, M. Berthelot ([4]) montra le passage de l'essence de térébenthine au camphre en changeant d'abord le térébenthène en camphène, carbure solide et cristallisé qui, oxydé par l'acide chromique pur, donne un composé qui n'est autre que le camphre. Ces résultats ont été re-

---

([1]) DELALANDE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 120; 1841.

([2]) PELOUZE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 369.

([3]) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78; et *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 266.

([4]) BERTHELOT, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. I, p. 155; *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 427; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p. 1094, et même recueil, t. LXXX, p. 1425.

produits depuis sur une grande échelle par M. Riban (1), qui a pu, par un procédé analogue, obtenir le camphre en assez grande quantité pour préparer ses dérivés et vérifier ses propriétés d'une façon complète.

Laurent et Gerhardt (2), MM. Malaguti (3), Bineau (4), Loir (5), Ph. Walter (6) ont fait connaître un grand nombre de dérivés du camphre. M. Baubigny (7) a donné un nouveau procédé pour le transformer rapidement en bornéol, et en a étudié divers dérivés éthylés, méthylés, etc. M. Kachler (8) a découvert les produits de l'oxydation plus avancée du camphre, entre autres l'acide camphoronique.

Il faudrait citer encore les travaux de MM. Wheeler, Wreden et nombre d'autres chimistes.

M. Berthelot (9) a proposé dernièrement d'instituer une classe spéciale pour le camphre et quelques autres corps de même nature, corps incomplets, indépendamment de leur fonction d'aldéhyde, et qui ne sont en réalité ni aldéhydes proprement dits, ni acétones; il propose de les appeler *carbonyles*. On verra plus loin qu'il y a une légère réserve à faire pour les produits de l'oxydation du camphre; quoi qu'il en soit, la création d'une classe spéciale

---

(1) Riban, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 138; et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 386.

(2) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 207. — Laurent et Gerhardt, même recueil, 3e série, t. XXIV, p. 191.

(3) Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIV, p. 150, et t. LXX, p. 360.

(4) Bineau, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 326.

(5) Loir, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 483.

(6) Ph. Walter, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 177.

(7) Baubigny, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 221.

(8) Kachler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 281.

(9) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 471.

pour ces corps d'allure toute particulière est parfaitement justifiée.

Je dirai seulement quelques mots au sujet de l'action de presque tous les dérivés du camphre sur la lumière polarisée, me réservant d'introduire les développements nécessaires dans le courant de ce Mémoire. L'activité du camphre fondu ou en solution a été reconnue par Biot ([1]), de même que la variation de son pouvoir rotatoire avec la dilution de la liqueur, variation confirmée depuis par les recherches plus étendues d'Arnsten ([2]). Proust ayant découvert le camphre dans nombre d'essences, surtout de la famille des labiacées, ces camphres, examinés par Biot et d'autres observateurs, ont été trouvés isomères entre eux et avec le camphre du Japon au point de vue du pouvoir rotatoire. MM. Dessaignes et Chautard ([3]) ont, depuis, rencontré dans l'essence de matricaire un camphre gauche ayant en sens inverse le même pouvoir que le camphre ordinaire.

Le fait inattendu de l'inactivité du camphre cristallisé a été constaté il y a quelques années par M. Des Cloizeaux ([4]).

Enfin M. Jungfleisch ([5]) a appliqué à l'acide camphorique les procédés si simples et si remarquables qui lui avaient servi à la transformation de l'acide tartrique en racémique et a obtenu l'acide racémocamphorique, susceptible des mêmes dédoublements que l'acide paratartrique.

([1]) Biot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t XXXVI.

([2]) Arnsten, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV.

([3]) Dessaignes et Chautard, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XIII, p. 241.

([4]) Des Cloizeaux, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 219.

([5]) Jungfleisch, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 290 et 350.

PREMIÈRE PARTIE.

Elle sera divisée en deux Chapitres :
Le premier consacré aux isoméries du bornéol;
Le second à celles du camphre.

CHAPITRE PREMIER.

ISOMÉRIE DES CAMPHOLS [1].

Les camphols de diverses origines, naturels ou artificiels, diffèrent entre eux par le pouvoir rotatoire, et l'on n'a pas, jusqu'à présent, obtenu dans la préparation de ce corps et par les mêmes procédés des résultats identiques. Je rappellerai que M. Berthelot a donné un pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +44^\circ$ (soit $[\alpha]_D = +38^\circ$ environ) pour le camphol provenant de l'action de la potasse alcoolique sur le camphre; pour celui qui résulte de l'action du sodium, M. Kąchler a donné $[\alpha]_j = +42^\circ$ (soit $[\alpha]_D = +37^\circ$ environ), et M. Riban $[\alpha]_D = +2^\circ 36'$.

M. Riban attribue cette différence inexplicable à une perte de pouvoir rotatoire produite dans l'action du sodium, le camphre qui lui a servi de point de départ ayant le pouvoir rotatoire normal. Mais il n'en est rien, bien qu'il y ait pour d'autres corps des changements de ce genre. Je l'ai constaté d'une façon bien simple au début de ces recherches. Des bornéols de pouvoirs tels que $1^\circ 26'$, $9^\circ 36'$, etc., régénèrent le camphre primitif avec son pouvoir rotatoire intégral. Il n'y a donc pas eu perte réelle dans l'action du sodium sur le camphre, ou dans celle de

---

(1) J'emploierai indifféremment le mot *camphol* ou *bornéol* pour désigner le composé $C^{20}H^{18}O^2$.

la potasse alcoolique, car le camphre régénéré du bornéol serait plus ou moins inactif, ce qui n'a pas lieu.

On sait, depuis les recherches de M. Pasteur, qu'il peut y avoir quatre isomères pour les corps qui dévient le plan de polarisation de la lumière : le droit, le gauche, le racémique, formé par leur combinaison, et enfin l'inactif véritable, non susceptible de dédoublement. Rien de pareil ne peut se rencontrer ici. Le bornéol $+ 1^{\circ} 26'$, par exemple, ne peut renfermer, outre le droit, ni inactif véritable ni racémique, qui ne pourraient ni l'un ni l'autre régénérer le camphre droit. Il y avait donc là quelque chose de particulier, différent de tout ce que nous savons aujourd'hui sur le pouvoir rotatoire.

D'autre part, ces diverses rotations ne pouvant indiquer des isoméries véritables, j'attribuai d'abord ces diminutions de pouvoir à la formation d'un inactif de nature particulière, type nouveau dans lequel le pouvoir rotatoire dissimulé reparaîtrait à la suite des actions énergiques qu'on lui ferait subir. J'avais d'ailleurs, à l'appui, isolé un camphol parfaitement inactif, que des éthérifications successives, surtout à haute température, transformaient en droit et l'oxydation en camphre droit.

Cette explication des faits paraissait donc légitime, lorsque je m'aperçus que cet inactif peut être dédoublé en gauche et droit et que, d'autre part, le gauche, étant peu stable, se transforme en droit dans les mêmes conditions et plus facilement encore que l'inactif lui-même.

Ainsi, lorsqu'on transforme le camphre droit, *corps unique*, en camphol (par l'action de la potasse alcoolique ou par celle du sodium), on obtient, au lieu d'un *seul camphol* droit, un mélange de deux isomères, l'un droit et l'autre gauche, possédant en sens inverse le même pouvoir rotatoire, mais de stabilité différente, tant pour ce pouvoir rotatoire qu'au point de vue chimique. En effet, dans les circonstances où le bornéol droit reste inaltéré, le *gauche*

se transforme en droit, en inactif et même en camphène. De plus, ce *camphol gauche ne répond pas à un camphre gauche particulier : son oxydation reproduit intégralement le camphre droit primitif* avec son pouvoir rotatoire caractéristique. L'action de la chaleur seule, l'éthérification et d'autres actions encore transforment le gauche en droit, l'éthérification par les acides forts en inactif et camphène. Le mélange de gauche et de droit soumis aux mêmes influences se comporte comme le camphol gauche lui-même, le droit qu'il renferme restant inaltéré; cependant le mélange inactif (inactif par compensation), sans pouvoir être assimilé à un racémique, a une existence propre et résiste plus que le gauche instable à ces diverses transformations. Finalement, quel que soit le point de départ, on arrive soit à un camphol droit très-stable, dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +37^\circ$, soit à l'inactif.

Je vais exposer maintenant les faits suivant leur ordre naturel et établir d'abord la formation de bornéol presque inactif dans l'action de la potasse alcoolique ou dans celle du sodium, et dans ce dernier cas la séparation en droit et gauche. Nous étudierons ensuite successivement la préparation et les propriétés du bornéol gauche, puis de l'inactif par compensation, et arriverons aux termes derniers de leurs transformations, le bornéol droit et l'inactif véritable.

§ 1. — Préparation du bornéol par la potasse alcoolique.

Le pouvoir rotatoire du camphol formé dans l'action de la potasse alcoolique sur le camphre ne peut être constaté directement, puisqu'on l'obtient toujours mélangé de camphre et que, d'autre part, l'acide stéarique, qu'on pourrait employer pour l'en séparer, modifie son pouvoir rotatoire. On y arrive cependant en calculant ce pouvoir rotatoire, connaissant celui du mélange et sa teneur en

camphol. Les proportions respectives de camphre et de camphol sont, en effet, faciles à connaître en recourant au procédé de dosage si simple indiqué autrefois par M. Berthelot : il consiste à transformer le bornéol en chlorhydrate et à doser le chlore dans le produit; de la proportion de chlore fixé on déduit celle du bornéol. D'autre part, le pouvoir rotatoire du mélange et celui du camphre étant connus, on en déduit la déviation propre au bornéol.

J'ai fait divers essais dans le but de constater l'influence de la température, d'une deuxième action de la potasse alcoolique et de la dilution de l'alcool; sauf ce dernier cas, les résultats ont peu varié. Pour les proportions employées, je ne puis que renvoyer au Mémoire déjà cité de M. Berthelot; le produit brut de l'action de la potasse alcoolique était lavé à plusieurs reprises, puis comprimé et sublimé à basse température. Sur une partie on prenait le pouvoir rotatoire, une autre était mise en tube scellé avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique saturé à froid et chauffée à 100 degrés pendant dix heures. On précipite ensuite par l'eau (cette précaution n'est utile qu'autant que la matière contient beaucoup de camphre, plus de 35 pour 100; dans ce cas, la couche de chlorhydrate surnageant l'acide chlorhydrique ne se solidifie pas instantanément à l'ouverture des tubes; s'il y a moins de 35 pour 100 cette solidification est immédiate, et l'eau mère chlorhydrique ne précipite pas sensiblement par l'eau). Le produit est lavé jusqu'à réaction non acide, comprimé à plusieurs reprises et desséché en l'abandonnant à l'air libre une dizaine d'heures.

En employant les proportions ordinaires (10 grammes de camphre, 5 grammes de potasse, 25 à 30 centimètres cubes d'alcool) de camphre, de potasse et d'alcool à 95° C., j'ai eu les résultats suivants dans trois expériences, dont la première était faite entre 200 et 210 degrés, la seconde

à 180 degrés et la troisième à 180 degrés en faisant réagir une deuxième fois la potasse alcoolique sur le produit brut de l'opération précédente [1] :

Pouvoir rotatoire du bornéol préparé à 200-210° $[\alpha]_D = 2°58'$
» » à 180°.... $[\alpha]_D = 1°41'$
» du précédent, traité une 2e fois par KO alcoolique.......................... $[\alpha]_D = 5°15'$

([1]) On a admis dans tous ces calculs 42 degrés pour pouvoir rotatoire du camphre en solution étendue.

1° *Préparation à* 200-210 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 1{,}948, \quad v = 21{,}4, \quad l = 2, \quad t = 15°, \quad \alpha_D = 2°25',$$

d'où

$$[\alpha]_D = 13°14.$$

Matière employée.......... .. 0,333
Chlorure d'argent............ 0,210

d'où chlore 15,6 pour 100, soit $C^{20}H^{17}Cl = 75{,}84$ pour 100, et bornéol 73,7 pour 100.

2° *Préparation à* 180 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 2{,}1095, \quad v = 21{,}7, \quad l = 2, \quad t = 21°, \quad \alpha_D = 3°,$$

d'où

$$[\alpha]_D = 15°{,}25.$$

Matière employée............ 0,3355
Chlorure d'argent........... 0,191

d'où chlore 14,08 pour 100, soit $C^{20}H^{17}Cl = 68{,}44$ pour 100, et bornéol 65,93 pour 100.

L'exactitude des calculs a été confirmée par l'action de l'acide stéarique sur ce produit, action qui, à 200 degrés, a donné l'augmentation de 8 degrés trouvée déjà sur les produits purs.

3° *Bornéol brut précédent traité par la potasse alcoolique.*

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 1{,}956, \quad v = 21{,}5, \quad l = 2, \quad t = 15°, \quad \alpha_D = 2°20',$$

d'où

$$[\alpha]_D = 12°48'.$$

Matière employée...	0,407	Matière employée...	0,188
Chlorure d'argent...	0,2735	Chlorure d'argent...	0,127

d'où chlore 16,71 et 16,62 pour 100, soit $C^{20}H^{17}Cl = 81{,}25$, et bornéol 79,46 pour 100.

Les deux premières valeurs peuvent être regardées comme identiques ; des différences de cet ordre se rencontrent parfois pour des camphols préparés absolument dans les mêmes conditions. La différence avec la troisième valeur est un peu plus forte et supérieure aux erreurs qu'on peut commettre dans ce genre de recherches : elle doit être attribuée à l'action de la potasse alcoolique sur le bornéol déjà formé. Cette action, faible, comme on devait s'y attendre, fait bien voir que c'est à l'action ultérieure de la potasse alcoolique sur le bornéol inactif, qui avait pris d'abord naissance, que doivent être attribués les faibles pouvoirs 1°41′ et 2°58′.

L'action de la potasse alcoolique est bien plus marquée si, au lieu d'alcool à 95 degrés, on emploie de l'alcool étendu : la proportion de camphol formé est beaucoup plus faible et son pouvoir rotatoire plus élevé. Dans une expérience où les proportions étaient les mêmes que précédemment, mais où l'on a employé de l'alcool à 86 degrés C., le pouvoir rotatoire du bornéol formé est devenu + 19° 45′ [1].

---

[1] Données du calcul :

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 2{,}059,\quad v = 21{,}7,\quad l = 2,\quad t = 17^\circ,\quad \alpha_D = 6^\circ 53,$$

d'où

$$[\alpha]_D = 36^\circ\, 16'.$$

Matière employée....	0,3345	Matière employée....	0,347
Chlorure d'argent...	0,074	Chlorure d'argent...	0,085

d'où chlore 5,47 et 6,06 pour 100, et bornéol 24,42 et 27,14 pour 100.

Ces deux dosages ont été faits avec deux chlorhydrates différents ; la différence tient à ce que, avec des proportions de camphre aussi fortes, il y a plus de difficultés à avoir un produit homogène. Le premier dosage donnerait 18°37′ pour pouvoir rotatoire du bornéol, le second 20°53′ : j'adopte la moyenne 19°45′.

L'augmentation du pouvoir rotatoire se produit toujours et très-forte lorsqu'il y a perte d'alcool dans le courant d'une opération, ce qui est facile à constater, la liqueur se divisant en deux couches à partir d'une certaine dilution de l'alcool ; cette division a lieu déjà avec de l'alcool à 86 degrés C. Si l'on traite dans ces conditions un mélange de bornéol et de camphre par la potasse alcoolique, sa teneur en bornéol s'abaisse en

J'attribue ce fait à la formation d'une petite quantité de produits liquides, formation qui se réalise dans tous les cas aux dépens d'une partie du bornéol gauche instable (¹): l'élévation de pouvoir rotatoire n'est donc pas due à une transformation, mais à une destruction.

Une très-forte proportion de potasse, même en présence de l'alcool absolu, donne un bornéol de pouvoir rotatoire (²) beaucoup plus élevé que dans les premières expériences, ce qui doit être, quoique l'augmentation soit due aux mêmes causes : je n'ai fait d'ailleurs qu'une expérience à ce sujet.

---

même temps que le pouvoir rotatoire du bornéol augmente. Ainsi j'ai eu dans une expérience :

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 2{,}1185,\quad v = 21{,}6,\quad l = 2,\quad t = 15^\circ,\quad \alpha_D = 5^\circ 28',$$

d'où

$$[\alpha]_D = 27^\circ 49.$$

Matière employée.......	0,379
Chlorure d'argent.......	0,1675

d'où chlore 10,93 pour 100 et $C^{20}H^{17}Cl$, 77,73 pour 100, soit bornéol 50,30 pour 100, et pouvoir rotatoire du bornéol 13° 50′.

Le pouvoir primitif du bornéol (on a employé le produit brut de la deuxième expérience de la page précédente) était 1° 41′ : on voit que, suivant qu'on a employé de l'alcool concentré ou étendu, il est devenu 5° 15′ et 13° 50′.

(¹) *Voir* pour les liquides qui se forment en même temps la deuxième Partie de ce travail. Ils sont formés soit du composé $C^{30}H^{24}O^2$, soit de térébène, lorsqu'on a employé de l'alcool aqueux. Sans la formation des liquides, on aurait un produit rigoureusement inactif.

(²) Données du calcul :

Pouvoir rotatoire du produit brut :

$$p = 2{,}184,\quad v = 21{,}8,\quad l = 2,\quad t = 23^\circ,\quad \alpha_D = 2^\circ 30',$$

d'où

$$[\alpha]_D = 12^\circ 28'.$$

Matière employée.......	0,238
Chlorure d'argent.......	0,186

d'où chlore 19,33 pour 100, soit $C^{20}H^{17}Cl$, 93,97, et bornéol 93,29 pour 100; d'où pouvoir rotatoire du bornéol 10° 21′.

En résumé, on voit qu'en opérant dans des conditions régulières on n'obtient dans l'action de la potasse alcoolique sur le camphre que des bornéols de pouvoir rotatoire très-faible. Ce faible pouvoir rotatoire est dû lui-même à une action ultérieure de la potasse sur le camphol déjà formé. Les résultats varient très-peu entre 180 et 210 degrés; il y a peut-être, cependant, une légère augmentation avec la température : l'emploi d'une très-forte proportion de potasse, ou d'alcool aqueux, donne des pouvoirs plus élevés.

On peut voir aussi qu'il reste toujours du camphre dans le produit brut : on approche d'autant plus de la transformation totale qu'on opère à plus haute température, avec de l'alcool concentré et une plus forte proportion de potasse.

§ 2. — Préparation du bornéol par le sodium.

Cette action donne des résultats moins réguliers que celle de la potasse alcoolique; toutefois, en tenant compte de tous les produits, on a dans la plupart des préparations un bornéol de pouvoir rotatoire assez faible. Cette précaution de recueillir tous les produits et d'en déduire le pouvoir rotatoire moyen est absolument indispensable; le bornéol déposé n'étant pas un corps unique, son pouvoir rotatoire subit d'énormes variations suivant le moment de la séparation.

Ce mode de préparation repose, comme on sait, sur la transformation du camphre en un mélange de camphre et camphol sodés : on fait passer ensuite un courant d'acide carbonique, et, le tout étant pris en masse, on décompose par l'eau. Le camphocarbonate persiste, le bornéocarbonate ne tarde pas à se décomposer et à déposer du bornéol, qui est comprimé dans des papiers, puis mélangé à de la chaux vive et sublimé à 100 degrés. On a conseillé pour

cette décomposition l'emploi d'eau chargée d'acide carbonique. Cette précaution est inutile et même nuisible en ce qu'elle accélère la précipitation du bornéol.

J'ai fait varier, dans diverses expériences, la température de dissolution du sodium et l'énergie de son action : les résultats ont été à peu près les mêmes, et j'ai jugé inutile de pousser plus loin ces essais, connaissant déjà, à l'époque où ils ont été faits, des moyens très-simples pour modifier le pouvoir rotatoire.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Le bornéol a été préparé à 125-130 degrés, une partie en faisant réagir très-énergiquement le sodium en morceaux aussi gros que possible, l'autre au contraire en modérant la réaction. Comme on devait s'y attendre, il n'y a pas de différence sensible entre les deux produits. On a eu, comme résultats de plusieurs opérations, environ 400 grammes de bornéol.

Pouvoir rotatoire moyen..... $+6° 24'$.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Le bornéol a encore été préparé à 125-130 degrés. On a obtenu :

18^{gr}	bornéol dont	le pouvoir	rotatoire	$= +14°.30'$
9^{gr}	»	»	»	$= +13$
3^{gr}	»	»	»	$= -23$
30^{gr}				

D'où le pouvoir rotatoire moyen..... $+10° 18'$.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Elle a été faite à 100 degrés. Pour dissoudre une proportion un peu notable de sodium, il faut opérer en vase clos, ce qui est facile d'ailleurs, puisqu'il n'y a pas de pression.

La solution ne doit pas être trop concentrée, ce qui rendrait l'attaque très-lente, le sodium se recouvrant au bout de quelque temps d'une couche de camphre sodé qui empêche une attaque ultérieure. On obtient souvent par refroidissement de très-beaux cristaux de camphre (ou de camphol) sodé; ce sont des octaèdres tronqués, qui malheureusement se ternissent trop vite pour qu'il soit possible de les mesurer. On a obtenu :

7^{gr}	bornéol	dont le pouvoir	rotatoire	$= + 22^{\circ}.24'$
3^{gr}	»	»	»	$= + 4.36$
3^{gr}	»	»	»	$= - 24.0$
13^{gr}				

D'où le pouvoir rotatoire moyen..... $+ 7^{\circ} 30'$.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Elle a été faite à 100 degrés; on a réuni tous les produits :

Pouvoir rotatoire.... $+ 1^{\circ} 26'$.

Ici encore les pouvoirs rotatoires restent faibles, tout en étant moins réguliers et généralement un peu plus élevés que dans l'action de la potasse alcoolique. La seule inspection des tableaux précédents nous met en mesure d'expliquer des déviations telles que $+ 42^{\circ}$ (pour la teinte sensible), valeur donnée autrefois par M. Kachler: il est probable qu'il n'aura recueilli qu'une partie du bornéol, celui qui se dépose d'abord. On peut se rendre compte aussi facilement du pouvoir donné par M. Berthelot $[\alpha_j = + 44^{\circ}]$, son produit ayant été traité par l'acide stéarique, qui, comme nous le verrons, élève toujours le pouvoir rotatoire.

L'action du sodium ne donne donc pas, tant s'en faut, des produits absolument inactifs, il semble même qu'on ne peut plus admettre qu'il se forme un mélange en parties égales de gauche et de droit; toutefois, la quatrième

expérience a donné un pouvoir si faible qu'il paraît plutôt dû à quelque irrégularité ou à une action secondaire, telle que celle de la chaleur sur le bornéol sodé déjà formé.

J'ai remarqué, en effet, qu'à d'autres températures le camphol, à l'*état de camphol sodé,* augmente notablement de pouvoir rotatoire. Ainsi un camphol $+22^\circ 12'$ est devenu $+25^\circ 36'$ et $+27^\circ 42'$, après avoir été maintenu assez longtemps en tube scellé (à l'état de camphol sodé) aux températures de 240 et 260 degrés. Il s'est formé en même temps une petite quantité de produits liquides. Les expériences n'ont pas été poussées plus loin, et je n'ai pas fait d'essais à des températures inférieures. D'autres expériences sur le camphre sodé ordinaire ont donné les mêmes résultats directement comparables avec ceux de la quatrième expérience (bornéol $+1^\circ 26'$). En effet, le camphre sodé ayant été préparé en tubes scellés, le contenu d'un certain nombre de tubes a été traité par l'acide carbonique, ce qui a donné le produit $+1^\circ 26'$; dans les autres on a chassé la benzine, et, après les avoir scellés, on les a chauffés au bain d'huile, à 280 degrés, pendant vingt-quatre heures (1). Il s'est produit de l'acide campholique, et le pouvoir rotatoire du bornéol a beaucoup augmenté : il est devenu $[\alpha]_D = +21^\circ$.

Il est certain qu'il y a une action secondaire analogue dans la préparation même du bornéol, puisque MM. Malin et Kachler ont constaté la formation d'acide campholique en maintenant à l'ébullition (à 130 degrés environ) le camphre sodé en solution dans un carbure : la moyenne de mes expériences donnerait d'ailleurs des résultats plus bas à 100 qu'à 130 degrés, et il doit y avoir va-

---

(1) *Voir*, à ce sujet, le Chapitre III de la seconde Partie. Le camphol a été séparé de l'excès de camphre par l'action de l'acide stéarique; son pouvoir rotatoire $= +29^\circ$, mais, en tenant compte de l'augmentation due à l'acide stéarique, il devient $+21^\circ$.

riation d'une expérience à une autre, à cause de la durée de la chauffe. Enfin je ferai remarquer que les produits liquides, s'il s'en forme dans la préparation du bornéol, doivent passer inaperçus, puisqu'ils restent mélangés au carbure.

Sans ces actions secondaires, les résultats, très-voisins d'ailleurs, seraient identiques de quelque façon qu'on prépare le camphol, par la potasse alcoolique ou par le sodium, c'est-à-dire qu'on l'aurait complétement inactif.

§ 3. — Du camphol gauche.

Il est facile de le séparer en fractionnant les produits qui se déposent lors de la décomposition du bornéocarbonate. Il n'y a cependant pas de séparation proprement dite, les deux bornéols se précipitant en même temps et d'une façon continue, mais le droit plus rapidement que l'autre, en sorte qu'à la fin de l'opération on a un produit très-riche en gauche. On emploie les proportions ordinaires [1] : 100 grammes de camphre, 300 de toluène et 15 de sodium; l'action de l'acide carbonique étant terminée, on ajoute de l'eau, etc., et après filtration on abandonne le tout du jour au lendemain ou pendant une quinzaine d'heures. On en sépare alors le bornéol et l'on abandonne de nouveau la liqueur limpide à elle-même. Elle ne tarde pas à se troubler, et, quelles que soient les conditions, elle ne dépose plus rien après une huitaine de jours; en été et avec des liqueurs étendues, il ne faut que trois ou quatre jours.

Ce dernier produit est toujours plus ou moins gauche; on en obtient environ 3 grammes avec les proportions

---

[1] On peut voir ci-dessus une expérience de ce genre : les produits d'abord déposés sont droits, et le troisième, déposé après vingt-quatre heures fortement gauche.

précédentes. J'ai eu, dans diverses expériences, les pouvoirs rotatoires suivants [1] :

$$-23^\circ 11', \quad -21^\circ 44', \quad -23^\circ 54',$$

d'où l'on pouvait penser que le pouvoir maximum de ce gauche doit être voisin de -24°. On verra qu'il est susceptible de former un inactif par compensation; il était donc important, pour déduire la composition de cet inactif, de connaître son pouvoir rotatoire véritable. Mais, si rien n'est plus facile que de prouver son existence, on a de sérieuses difficultés à l'obtenir en grand et à le purifier. Il semble qu'il suffirait de le dissoudre dans le toluène et de faire agir une seconde fois le sodium; mais il faudrait pour cela employer une quantité assez considérable de matière, et d'ailleurs l'action même du sodium modifierait vraisemblablement le pouvoir rotatoire. On pourrait employer aussi un bornéol faiblement droit, l'inactif par compensation se détruisant au moment de la transformation en bornéocarbonate; mais la majeure partie repasserait au moment de la précipitation à l'état d'inactif, et plus du tiers du bornéol resterait aussi dans le carbure. Je me suis donc arrêté à un autre procédé qui consiste à faire l'expérience comme précédemment, mais en fractionnant au moment où se déposent les produits gauches.

On employait dans chaque opération 300 grammes de camphre, 900 de toluène et 45 de sodium. Il est peu commode d'opérer plus en grand, à cause du volume des liqueurs. La dissolution du sodium, l'action de l'acide carbonique sont faites sans précautions particulières : on traite en-

---

(1) Données du calcul :

$p = 2{,}025$, $v = 21{,}5$, $l = 2$, $t = 13^\circ$, $\alpha_D = -4^\circ.22'$, d'où $[\alpha]_D = -23^\circ.11'$;
$p = 2{,}305$, $v = 21{,}35$, $l = 2$, $t = 13$, $\alpha_D = -4.42$, » $= -21.44$;
$p = 2{,}056$, $v = 21{,}6$, $l = 2$, $t = 22$, $\alpha_D = -4.33$, » $= -23.54$.

Ces observations et toutes les autres ont été faites avec l'appareil de M. Cornu.

suite à plusieurs reprises par l'eau et l'on abandonne les liqueurs pendant une quinzaine d'heures. Le bornéol déposé est jeté sur un entonnoir et comprimé énergiquement avec le concours du vide. Les eaux mères sont recueillies avec soin et laissées au repos pendant vingt-quatre heures; on filtre alors pour séparer le premier dépôt, on filtre de nouveau le jour d'après, puis elles sont abandonnées à elles-mêmes pendant huit jours et filtrées une dernière fois. Les bornéols sont lavés à l'eau distillée, détachés des filtres, comprimés, mélangés à de la chaux vive et sublimés à 100 degrés; si le produit est trop adhérent, on dessèche et l'on sublime sans détacher du filtre. Pour avoir ces bornéols gauches en proportion un peu notable, j'avais employé 1500 grammes de camphre.

On a donc finalement quatre produits différents; le premier, qui est droit et n'a pas été examiné, forme les $\frac{9}{10}$ du produit total. Voici les pouvoirs des bornéols gauches [1] et leurs proportions respectives :

Bornéol déposé après	vingt-quatre heures..	$-23^\circ.30'$	(25^gr)
»	quarante-huit heures.	-32.41	(15)
»	le troisième jour....	-34.12	(5)

On s'est assuré que ce dernier produit possède bien la composition du bornéol [2]. Par son mode même de préparation il peut contenir encore une faible quantité de

---

[1] Conditions des observations :

$p=3$,	$v=21,6$,	$t=22^\circ$,	déviation $=-6^\circ.32'$,	d'où $[\alpha]_D$	$=-23^\circ.30'$
»	21,5,	»	» $=-9$,	»	$=-32.41$
»	21,6,	»	» $=-9.30$,	»	$=-34.12$

[2] Matière, 0,2925; eau, 0,3162; acide carbonique, 0,8295.

Observé.		Calculé.	
C..........	77,34	C..........	77,9
H..........	12,01	H..........	11,7.

Ce produit est très-hygrométrique et doit être analysé aussitôt après la sublimation.

droit : j'admettrai donc pour pouvoir rotatoire du gauche par le chiffre — 37°, valeur égale et inverse de celle du bornéol droit. Ces deux corps étant, en effet, susceptibles de se combiner pour former un inactif par compensation, leurs pouvoirs ne sauraient être différents.

Les expériences qui vont suivre ont été faites avec les produits — 22°, — 24°, etc., plus faciles à obtenir que le produit pur; elles n'en sont pas moins concluantes.

On a d'abord étudié l'action de l'acide stéarique : par le fait même de la combinaison, le pouvoir rotatoire diminue, devient tout à fait nul, puis enfin droit. Les expériences ont été faites à 100, 200, 225 degrés.

Action de l'acide stéarique à 100 degrés.

Le bornéol est mis en tubes scellés avec deux fois son poids d'acide stéarique et chauffé au bain-marie pendant cent vingt heures; cette durée de chauffe est nécessaire pour combiner une proportion un peu notable de bornéol. Il s'est séparé de l'eau dans la pointe des tubes : leur contenu [1] a été versé dans une cornue tubulée, main-

---

[1] Je donne ici ces détails une fois pour toutes. Avec des produits moins altérables je maintenais la cornue dans un bain d'huile à 160 et même 170 degrés. Lorsqu'on opère, comme ici, sur du bornéol pur, il importe peu que le produit qui reste dans la cornue renferme encore une trace de bornéol non combiné. Il n'en serait pas de même si le produit primitif renfermait du camphre : il est nécessaire, pour le chasser tout à fait, ou de faire passer un courant d'air dans la cornue, ou, ce qui est plus simple, de la verser dans une capsule qu'on maintient à l'étuve à 150 degrés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absolument aucune odeur camphrée. J'employais pour cela une marmite à moitié pleine de sable au-dessus duquel était la capsule; le couvercle de la marmite était percé de trois trous, l'un pour le thermomètre, les deux autres, plus larges, étaient munis de tubes au moyen desquels s'établissait un courant d'air à la surface de la matière fondue. Cet appareil simple et facile à régler m'a donné de très-bons résultats.

Tous les produits examinés dans le courant de ce travail, à quelques

tenue ensuite au bain d'huile à 125-130 degrés jusqu'à ce qu'il ne se sublimât plus de matière camphrée. La matière est alors mélangée dans un petit matras avec un peu plus de moitié de son poids de chaux sodée en poudre fine, puis le matras chauffé au bain d'huile à 125-130 degrés pendant quelques heures. Il est ensuite brisé et son contenu pulvérisé, mélangé à de la chaux vive et sublimé. Le bornéol non combiné est aussi recueilli, comprimé dans des papiers, mélangé à de la chaux vive et sublimé à basse température.

Pouvoir rotatoire (¹) du bornéol	primitif......	$-21°.44'$
» »	combiné......	-8.48
» »	non combiné..	-20.57

L'expérience a été faite, avec le même bornéol, à 200 degrés.

Pouvoir rotatoire (¹) du bornéol	primitif......	$-21°.44'$
» »	combiné......	$-9.\ 2$
» »	non combiné..	-9.32

Ces deux derniers produits ont été réunis et traités une seconde fois par l'acide stéarique, mais à 225 degrés. Le

---

exceptions près, ont été sublimés. Les sublimations étaient faites dans des matras à fond plat enfouis dans du sable un peu au-dessus de la naissance du col. Les bains de sable étaient chauffés, suivant les circonstances, soit à 100 degrés sur des bains-marie à niveau constant, soit directement, sans dépasser la température de 125-130 degrés, ce dont on s'assurait par un thermomètre plongeant jusqu'au fond du bain.

(¹) *Conditions des observations.* — Pour ne pas trop allonger, je ne les donnerai dorénavant que pour les résultats principaux.

$p=1,879$	$v=21,45$	$l=2,$	$t=14°$	déviation $=-1°.32'$,	d'où $[\alpha]_D=-8°.48'$
$p=2$	$v=21,5$	$l=2,$	$t=14$	déviation $=-3.57$,	d'où $[\alpha]_D=-20.57$
$p=3$	$v=21,6$	$l=2,$	$t=14$	déviation $=-2.31$,	d'où $[\alpha]_D=-9.\ 2$
$p=3$	$v=21,6$	$l=2,$	$t=14$	déviation $=-2.39$,	d'où $[\alpha]_D=-9.32$

tout a été immédiatement décomposé par la chaux sodée sans en séparer la partie non combinée :

Pouvoir rotatoire [1] du bornéol primitif.....	— 9° environ.
» du même après action à 225°..........................	+10°48′

L'acide stéarique, à quelque température qu'il agisse, transforme donc le bornéol gauche en droit. A 100 degrés le bornéol non combiné conserve sensiblement son pouvoir rotatoire primitif : il n'en est pas de même à 200 degrés ; le bornéol non combiné a diminué aussi de pouvoir rotatoire, autrement dit s'est partiellement transformé en droit. Ce changement, dans de pareilles circonstances, peut être attribué soit à l'action de l'eau, soit à celle de la chaleur seule.

L'action de l'eau a d'abord été examinée. Le bornéol additionné de moitié de son poids d'eau a été mis en un tube scellé et chauffé à 200 degrés pendant dix heures :

Bornéol primitif.....................	—20°57′
» après action de l'eau, à 200°..	— 8.36

Ce nouveau produit — 8°36′ a été chauffé encore pendant neuf heures dans les mêmes conditions : son *pouvoir rotatoire est devenu absolument nul.*

Le fait a été vérifié sur un bornéol de pouvoir très-différent, chauffé de même avec moitié de son poids d'eau à 200 degrés pendant dix heures.

Pouvoir rotatoire [1] du bornéol primitif....	—1°36′
» du même, après action de l'eau, à 200°..........................	0.

(¹) Conditions des observations :

$p=3$, $v=21,6$, $l=2$, $t=14^{\circ}$, déviation $=+3^{\circ}$, d'où $[\alpha]_D=+10^{\circ}48'$
$p=4$, $v=21,6$, $l=2$, $t=18$, déviation absolument nulle.

L'action de la chaleur seule donne des résultats encore plus marqués. Le bornéol gauche parfaitement sec a été chauffé à 220 degrés pendant vingt-quatre heures : il ne s'est pas formé trace de produits secondaires, le bornéol n'est pas altéré.

Pouvoir rotatoire [1]	du bornéol primitif......	$-21^{\circ}.44'$
»	du même chauffé à 220°..	$+33.54$

Ainsi la seule action de la chaleur à 220 degrés suffit pour transformer le bornéol gauche intégralement en droit. Cette différence d'action pouvant au premier abord paraître singulière, l'expérience a été reprise comparativement. Le même poids de camphol gauche a été mis dans deux tubes forts, dans l'un mélangé de moitié de son poids d'eau, dans l'autre parfaitement sec, et les deux tubes, après avoir été scellés, ont été chauffés dans le même bain à 200 degrés pendant neuf heures

Pouvoir rotatoire [1]	du bornéol	primitif....	$-21^{\circ}.44'$
»	»	chauffé avec de l'eau...	0
»	»	chauffé seul.	$+14.24$ [2]

L'action d'une température plus élevée donne des résultats de même ordre. J'ai fait une expérience à 350 degrés, dans la vapeur de mercure, en employant un appareil semblable à celui qui a servi à MM. Deville et Troost pour prendre des densités de vapeur. Les tubes étaient sup-

---

(1) Conditions des observations :

$p=2{,}561$, $v=21{,}7$, $l=2$, $t=18°$, déviation $=+8°$, d'où $[\alpha]_D=+33^{\circ}.54'$
$p=2{,}715$, $v=21{,}3$, $l=2$, $t=22$, déviation absolument nulle,
$p=3$, $v=21{,}6$, $l=2$, $t=22$, déviation $=+4°$, d'où $[\alpha]_D=+14.24$

(2) Ce bornéol a donné par oxydation un camphre dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D=+41°36'$, valeur normale. La transformation moins avancée que dans la première expérience tient seulement à la différence de température ou de durée de chauffe; à ces températures il ne se forme jamais de véritable inactif.

portés à l'intérieur de l'appareil par des tiges en fer, par conséquent complétement plongés dans la vapeur de mercure. Le bornéol gauche a été chauffé pendant seize heures à 350 degrés : à l'ouverture pression notable, le produit est imprégné d'un liquide fortement coloré, trop peu abondant pour pouvoir être purifié.

Pouvoir rotatoire [1] du produit primitif........	$-23°.54'$
» » chauffé seize heures à 350°..................................	$+25.30$

Une proportion notable de bornéol a disparu ($4^{gr},1$ ont donné $2^{gr},6$) ; mais il faut tenir compte de ce qui a été perdu dans les purifications et entraîné par le liquide. Ici encore, et d'après ces chiffres mêmes, il y a eu transformation du gauche en droit, mais l'action a été plus complexe : une partie du bornéol gauche s'est transformée en droit, une autre a donné de l'eau et du camphène ou du moins les produits de sa décomposition ; enfin je crois pouvoir dire qu'une troisième partie s'est transformée en inactif véritable.

L'inactif qui se forme dans l'action de l'eau étant, comme nous le verrons plus loin, inactif par compensation et d'autre part le gauche se transformant non plus en cet inactif, mais en droit, par l'action seule de la chaleur, il semble d'abord que ce soient là des résultats contradictoires. En effet, si l'action est progressive, on ne comprend pas que le droit formé ne s'unisse pas au gauche non encore altéré à 200 et même 220 degrés, température à laquelle l'inactif par compensation est parfaitement stable. Voici l'explication qui me paraît le plus probable ; la transformation du gauche en droit (et aussi la formation de l'inactif

---

(1) Conditions de l'observation :
$p=2,586$, $v=22,65$, $l=2$, $t=12°$, déviation $=+6°6'$, d'où $[\alpha]_D=+25°30'$.

par compensation) doit avoir lieu avec dégagement de chaleur. La chaleur dégagée lors de cette transformation à 200 ou 225 degrés peut élever assez la température pour qu'on arrive au point auquel l'inactif par compensation lui-même se transforme en droit. L'eau agirait donc comme pourrait le faire tout autre liquide, en s'emparant d'une partie de la chaleur et empêchant l'élévation de température. S'il en était ainsi, la température de 200 ou 220 degrés une fois atteinte, la transformation du gauche serait immédiate ou très-rapide et non point progressive, comme je l'avais jusqu'à présent supposé.

Quoi qu'il en soit de ces explications, la transformation, partielle ou totale suivant les circonstances, du bornéol gauche en droit est parfaitement démontrée. Mais ce que ce nouveau corps présente de plus remarquable, c'est qu'il ne répond pas à un camphre gauche particulier: son oxydation reproduit intégralement le camphre droit primitif avec son pouvoir rotatoire caractéristique.

L'oxydation a été faite à froid en ajoutant au bornéol un peu moins de deux fois son poids d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide ordinaire. 5 grammes ont ainsi donné, toutes purifications faites, 4 grammes de camphre :

Pouvoir rotatoire [1]	du bornéol primitif.......	$-21°.44'$
»	du camphre.............	$+41.8$

Cette production de camphre droit vient à l'appui des transformations précédentes et montre de plus qu'il n'existe pas de camphre correspondant à ce bornéol gauche ou du moins s'il existe, qu'il ne résiste pas à l'action de l'acide nitrique.

---

(1) Données de l'observation :

$p = 2$, $v = 21{,}65$, $l = 2$, $t = 12$, déviation $= +7°36'$, d'où $[\alpha]_D = +41°8'$.

Ce bornéol mérite donc bien le nom de *gauche instable*, dont je me servirai dorénavant pour le distinguer de son isomère. Je devrais parler, pour compléter son histoire, de l'action des acides acétique et benzoïque, mais elle ne diffère pas sensiblement de celle qu'ils exercent sur l'inactif par compensation, c'est-à-dire qu'il y a formation de droit ou d'inactif et de camphène; on la trouvera en détail dans les pages suivantes.

§ 4. — De l'inactif par compensation.

C'est le premier terme de la transformation du gauche : on peut l'obtenir, comme on vient de le voir, en le chauffant en tube scellé avec de l'eau à 200 degrés. Il se forme quelquefois en même temps une très-faible trace de camphène. Le corps ainsi obtenu n'est point un inactif véritable, mais bien une combinaison de gauche et de droit dont l'oxydation doit reproduire le camphre ordinaire, comme ferait chacun de ses composants. C'est, en effet, ce que j'ai constaté :

Un bornéol ainsi préparé, de pouvoir rotatoire rigoureusement nul, a donné un camphre dextrogyre (1) $[\alpha]_D = +41°34'$, pouvoir identique à celui du camphre ordinaire.

La formation de cet inactif dans les expériences précédentes s'explique facilement : le bornéol gauche se transformant en droit, le droit formé s'unit au fur et à mesure au gauche non encore modifié, et les deux composants ayant même pouvoir rotatoire, le produit est forcément inactif. Cette combinaison n'a pas été effectuée directement, mais la présence simultanée du droit et du gauche dans

---

(1) Données de l'observation :

$p = 1,555$, $v = 21,2$, $l = 2$, $t = 22$, $\alpha_D = 6°6'$, d'où $[\alpha]_D = +41°34'$.

cet inactif, indépendamment des preuves précédentes, est facile à démontrer, soit en faisant réagir le sodium et fractionnant les produits, soit en l'unissant dans certaines conditions aux acides forts qui détruisent le gauche qu'il renferme sans altérer le droit. Ce n'est point un simple mélange de gauche et de droit, car il résiste infiniment plus que le gauche lui-même à l'action de la chaleur; ce n'est pas non plus un racémique. En effet, ce type, dont on ne connaît jusqu'à présent que deux exemples bien constatés, a été établi par M. Pasteur sur les bases suivantes : c'est la combinaison de deux isomères, l'un droit et l'autre gauche, de stabilité égale, combinaison formée avec dégagement de chaleur et séparation de produit cristallisé [1]. Ici, au contraire, la stabilité des composants est très-inégale, et la solubilité du produit ne diffère pas sensiblement de celle des générateurs, au moins de celle du camphol droit. L'expérience n'en a pas été faite directement, mais en dissolvant dans l'alcool un mélange de cet inactif et de bornéol droit et abandonnant à l'évaporation spontanée. Les produits recueillis au commencement et à la fin de l'opération n'ont que des différences faibles entre eux et avec le mélange primitif [2]. On sait, au contraire, que l'acide racémique et l'acide tartrique droit, par exemple, peuvent être séparés par cristallisation. Ce n'est donc qu'en tant qu'inactif par compensation et très-proba-

---

(1) La forme cristalline de l'acide paratartrique en particulier est absolument différente de celle de l'acide tartrique droit ou gauche. Au contraire, les cristaux du bornéol droit, gauche ou inactif, par compensation, appartiennent au même système, et ne diffèrent peut-être que par des modifications peu importantes.

(2) L'expérience a été faite sur 20 grammes de mélange.

Pouvoir rotatoire du	premier dépôt	$= 16°.24'$
»	troisième dépôt	$= 14.45$
»	quatrième et dernier dépôt	$= 14.45$
»	mélange primitif	$= 16.\ 0$

blement formé avec dégagement de chaleur que ce corps pourrait être assimilé à un racémique.

Autres modes de préparation de l'inactif par compensation.

La sublimation fractionnée sépare assez nettement le camphol droit de l'inactif, qui se sublime d'abord, tandis que le droit reste dans les dernières parties. Toutefois ce procédé ne serait pratique qu'à la condition d'opérer en grand : en effet, les deux camphols se sublimant simultanément, mais l'un plus rapidement que l'autre, la première séparation n'est pas absolue, et il serait nécessaire d'en refractionner les produits. Ce que je viens de dire se rapporte à la température de 100 degrés, qui est celle de mes expériences; d'autres températures pourraient donner des résultats inverses ou différents. Ces sublimations exigent beaucoup de temps; elles étaient faites dans des matras à fond plat avec des produits déjà secs, mais mélangés pour plus de précaution avec de la chaux vive.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Pouvoir rotatoire de la première partie sublimée	$+6^{\circ}.6'$	(25^{gr})
Pouvoir rotatoire de la deuxième partie sublimée	+10	(100)
Pouvoir rotatoire de la troisième et dernière	+13.16	(55)

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Pouvoir rotatoire de la première partie sublimée	$+7^{\circ}.24'$	(70^{gr})
Pouvoir rotatoire de la deuxième et dernière	+11.48	(60)

Il importe donc, dans les recherches sur le pouvoir

rotatoire des bornéols, de faire des sublimations totales, et, si le produit est très-abondant, de prendre un échantillon moyen; mais cela n'est pas nécessaire lorsque ces produits se déposent par couches successives très-dures et très-adhérentes, car leur section représente exactement la composition moyenne.

En réalité, cette séparation ne se rapporte peut-être pas à l'inactif; j'ignore, en effet, si ce corps peut exister à l'état de vapeur. La séparation pourrait se faire aussi bien entre le gauche instable et le droit, mais je fais toutes réserves, me proposant d'ailleurs de faire des expériences directes à ce sujet.

On obtient encore l'inactif par compensation en traitant des mélanges de droit et d'inactif par l'acide stéarique à basse température : le droit se combine de préférence, et il est facile de séparer l'inactif par compensation, qui est le produit non combiné; on trouvera à l'*action de l'acide stéarique* les conditions particulières de cette séparation.

Enfin je rappellerai que le camphol brut provenant de l'action du sodium ou de la potasse alcoolique sur le camphre est cet inactif même mélangé d'une proportion de droit quelquefois très-faible : l'oxydation le transforme, en effet, en camphre ordinaire. Ainsi un bornéol $+1^\circ 26'$ provenant de l'action du sodium a donné un camphre $+41^\circ 6'$, c'est-à-dire de pouvoir rotatoire normal.

L'inactif par compensation prend-il naissance au moment de la transformation du camphre en bornéol ou ne se forme-t-il d'abord que du gauche, que la température même de la réaction transformerait partiellement en droit de manière à former de l'inactif? Cette dernière supposition, bien que s'accordant avec la nature du gauche, me paraît peu probable, pour des raisons trop longues à exposer ici, et je préfère, m'en tenant au fait, admettre la formation simultanée des deux bornéols.

Nous allons étudier maintenant les propriétés de cette

combinaison en commençant par celles qui la distinguent absolument d'un mélange de droit et de gauche.

Action de la chaleur.

Elle a été essayée à diverses températures, non point sur le produit pur, mais, ce qui revient au même, sur des produits dont les pouvoirs rotatoires étaient pris comparativement après sublimation totale. La première expérience a été faite à 215 degrés : il n'y a absolument aucune modification à cette température, même maintenue pendant vingt-quatre heures.

Bornéol primitif................	$+16°33'$
Après vingt-quatre heures à 215°....	$+16.33$

J'ai fait un assez grand nombre d'expériences à 350 degrés dans la vapeur de mercure; en voici les principaux résultats, qui montrent, tout d'abord, qu'il n'y a pas lieu d'opérer à des températures intermédiaires.

Pouvoir rotatoire ([1]) du bornéol primitif........	$+10°$
» » chauffé 9h à 350°........	$+13.25$
» du précédent chauffé encore 12h à 350°...	$+14.42$
» du précédent chauffé encore 20h à 350°..	$+19$

AUTRE EXPÉRIENCE.

Pouvoir rotatoire du bornéol primitif..........	$+22°24'$
» » chauffé 10h à 350°..	$+30$

La matière fondue reste, après ces expériences, parfai-

([1]) Conditions des observations :

Bornéol primitif : $p=2,186$, $v=21,7$, $l=2$, $t=12$,
Déviation $=+2°1'$, d'où $[\alpha]_D=10°$.

Le même après 40 heures à 350 degrés : $p=2,998$, $v=21,6$, $l=2$,
Déviation $=+5°17$, d'où $[\alpha]_D=19°$.

tement blanche et inaltérée : il ne s'est formé qu'une trace très-faible de produits liquides. Il ne se forme pas davantage de camphol inactif : la recherche en a été faite avec un des bornéols ci-dessus ($+19^\circ$), qui a été chauffé à 350 degrés pendant plus de quarante heures; son oxydation a donné le camphre ordinaire avec son pouvoir rotatoire normal ([1]).

Le caractère général de cette action de la chaleur à 350° est donc d'augmenter le pouvoir rotatoire en transformant en droit le gauche, contenu dans l'inactif par compensation; mais elle n'est jamais bien régulière, et paraît se faire plutôt par sauts brusques que proportionnellement à la durée de la chauffe.

Action de l'eau.

Elle m'a donné, à des températures comprises entre 200 et 275 degrés, des résultats peu nets; toutefois, il y a eu dans tous les cas très-légère augmentation de pouvoir rotatoire, augmentation qui paraît plutôt tenir à quelque cause perturbatrice qu'à une marche régulière de transformation.

Dans une première expérience, de l'inactif par compensation parfaitement pur, c'est-à-dire absolument sans action sur la lumière polarisée, avait pris un très-léger pouvoir rotatoire à droite, environ 1 degré, après avoir été maintenu vingt-quatre heures à 200 degrés avec moitié de son poids d'eau.

Les autres expériences ont été faites sur des mélanges de pouvoirs connus. On a fait varier aussi la quantité d'eau

---

([1]) Données de l'observation :

$p=3{,}011$, $v=21{,}7$, $l=2$, $t=12$, déviation $=+11^\circ 43'$, d'où $[\alpha]_D=+41^\circ$.

Ce pouvoir est un peu faible : cela tient à l'action de la chaleur sur le bornéol droit lui-même.

sans que le pouvoir rotatoire en soit affecté. Voici ces résultats :

Pouvoir rotatoire du bornéol primitif.		+13°15′
Le même chauffé avec $\frac{1}{2}$ de son poids d'eau	9^h à 200°	+14
» »	9^h à 250°	+15.24
» »	4^h à 275°	+14
» »	9^h à 275°	+14.18
Le même avec son poids d'eau (expérience faite comparativement avec la précédente)	9^h à 275°	+14.18

Il y a donc dans tous les cas une très-légère différence, supérieure aux erreurs qu'on peut commettre dans ce genre d'observations, en faisant les mesures comparativement avec des produits sublimés récemment et parfaitement secs ; mais on ne saurait, en résumé, comparer les faibles augmentations de pouvoir rotatoire, produites soit dans cette dernière action, soit dans celle de la chaleur, à ce que nous avons vu pour le gauche instable. A un autre point de vue, la présence du droit ne pourrait modifier les propriétés chimiques d'une façon aussi radicale, si notre inactif par compensation n'était qu'un mélange ; le gauche, en effet, résiste mal à la température de 350 degrés et donne en grande quantité des produits liquides ; l'inactif, au contraire, subit à peine un commencement de décomposition à la même température. L'existence de l'inactif par compensation, comme composé distinct et doué de propriétés spéciales, est donc surabondamment démontrée.

Action de l'acide stéarique.

Cette action peut donner des résultats différents, suivant qu'on prend pour point de départ un inactif par compensation parfaitement pur, ou qu'on fait l'expérience sur le même inactif mélangé de droit. Dans le premier cas, il y a toujours modification de la partie combinée, modifica-

tion qui se traduit par l'apparition du pouvoir rotatoire; dans le second, il peut y avoir en outre séparation, mais dans des conditions spéciales, le droit se combinant alors plus facilement que l'inactif. L'acide stéarique fournissant les résultats de beaucoup les plus réguliers et permettant facilement l'élimination du produit non combiné, j'ai fait un grand nombre d'expériences à diverses températures; le résultat a été, dans tous les cas, l'augmentation de pouvoir rotatoire pour le produit combiné.

Mais, pour avoir la valeur exacte de ces transformations, il était important de connaître les conditions précises dans lesquelles il y a séparation; j'ai constaté tout d'abord qu'au-dessous de 200 degrés pour des bornéols de faible pouvoir rotatoire, et à partir de 200 degrés pour des camphols quelconques, il y avait augmentation de pouvoir, mais sans séparation.

Parmi les nombreuses expériences qui ont été faites à ce sujet, je citerai les suivantes (je ne reviendrai point sur les détails d'opération qui ont été donnés plus haut à propos du bornéol gauche: la température était maintenue une dizaine d'heures pour les expériences à 200 degrés et au-dessus, vingt-cinq à trente heures à 150 degrés et cent vingt à cent quarante heures à 100 degrés), faites à 150 et 200 degrés.

Pouvoir rotatoire [1] du bornéol	primitif	14°.35′
»	régénéré de l'éther après action à 200 degrés	22.18
»	non combiné	15

[1] Données de l'observation :

$p=2{,}024$, $v=21{,}6$, $l=2$, $t=16^\circ$, déviation $=+2^\circ.44'$, d'où $[\alpha]_D=14^\circ.35'$
$p=2$, $v=21{,}6$, $l=2$, $t=16^\circ$, déviation $=+4.\ 8$, d'où $[\alpha]_D=22.18$
$p=1{,}979$, $v=21{,}6$, $l=2$, $t=16^\circ$, déviation $=+2.45$, d'où $[\alpha]_D=15$.

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif.	34°.6′
»	régénéré de l'éther après action à 150 degrés. .	11.52
»	non combiné.	3.45

Il n'y a donc aucun doute sur le sens du phénomène. Le pouvoir rotatoire du bornéol combiné n'a pas changé (j'attribue la légère augmentation observée à 200 degrés, augmentation qui, d'ailleurs, est presque dans les limites d'erreur, à une trace de camphre qui se concentre forcément dans ce produit); celui du bornéol combiné a augmenté de 8 degrés environ.

L'augmentation peut être beaucoup plus forte à d'autres températures. Voici les résultats d'une autre série d'expériences où le produit non combiné a été éliminé sans autre examen, toutes les expériences ayant été faites avec un même bornéol aux températures de 100, 200, 250 et 275 degrés.

			Augmentation.
		° ′	° ′
Bornéol primitif		1.41	
Bornéol régénéré de l'éther après action	à 100°	10.42	9
»	à 200°	9.36	7.55
»	à 250°	20.36	18.55
»	à 275°	31.37	29.55

La limite de ces transformations sera maintenant atteinte en traitant une deuxième fois à 275 degrés l'un ou l'autre des bornéols précédents :

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif.	20°.36′
»	régénéré de l'éther après action à 275 degrés. .	36.52
»	primitif.	31.37
»	régénéré de l'éther après action à 275 degrés.	37.4

Ces deux dernières expériences donnent un bornéol dont

le pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = 37°$) ne s'accroît plus par une autre éthérification. C'est le bornéol droit stable, parfaitement pur.

On se rappelle que nous avons obtenu dans l'action de l'acide stéarique sur le gauche instable un bornéol droit de pouvoir rotatoire + 11°. Je m'étais assuré d'ailleurs que ce bornéol donnait, par oxydation, du camphre droit exempt d'inactif; il répond donc aux mélanges précédents (mélanges de droit et d'inactif par compensation), et il suffirait de le traiter semblablement par l'acide stéarique à 275 degrés pour obtenir le droit + 37°. La transformation totale du gauche en droit par l'action de l'acide stéarique se trouve ainsi démontrée.

Je n'ai observé à aucun moment dans l'action de l'acide stéarique la formation de camphène ou de térébène. On ne rencontre pas davantage le bornéol inactif. Je citerai à l'appui, parmi de nombreuses vérifications, la transformation en camphre de deux des produits précédents :

Camphre provenant de l'oxydation du bornéol + 9°36′ (action à 200 degrés) = + 43°18′.

Camphre provenant de l'oxydation du bornéol + 37° (action à 275 degrés) = + 43°37′.

En examinant les augmentations de pouvoir rotatoire, obtenues à diverses températures, on voit qu'elles sont sensiblement égales au-dessous de 200 degrés. Ce n'est qu'à partir de cette température que l'augmentation dépasse 8 degrés. On pourrait attribuer ces différences à la durée de chauffe, qui a été de cent quarante heures à 100 degrés, de trente heures à 150 degrés, de dix heures à 200 degrés, etc. S'il en était ainsi, une chauffe prolongée équivaudrait à l'action rapide à plus haute température, et l'action de l'acide stéarique à 200 degrés pourrait, au bout d'un temps suffisant, donner les mêmes résultats qu'à 250 ou 275 degrés. Cela reviendrait à attribuer la modification du pou-

voir rotatoire à l'action de la chaleur sur le bornéol stéarique une fois formé.

L'expérience a été faite avec le même bornéol et dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais en maintenant les tubes à 200 degrés pendant cent heures :

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif.	1°.41′
»	régénéré de l'éther après cent heures à 200°. .	10

Il n'y a pas de différence sensible avec le précédent 9°37′; la durée de la chauffe ne fait donc qu'augmenter la proportion de bornéol éthérifié, mais est absolument sans influence sur le pouvoir rotatoire.

C'est donc *l'acte même de l'éthérification qui augmente le pouvoir rotatoire*, et, s'il fallait expliquer ces différences, je les attribuerais volontiers à ce qu'au-dessous de 200 degrés, et à quelque température qu'elle ait lieu, la formation d'acide stéarique doit dégager la même quantité de chaleur, quantité de chaleur qui augmenterait régulièrement au-dessus de 200 degrés. Et cela n'est pas absolument une hypothèse, puisque la chaleur seule modifie le pouvoir rotatoire du bornéol.

Quoi qu'il en soit, si l'on cherche à réunir par une courbe les résultats de l'action de l'acide stéarique *à partir de 200 degrés*, ils sont parfaitement représentés par l'équation

$$[\alpha]_D = +59°,5 - 0,6395t + 0,00191t^2,$$

équation qui donne le pouvoir rotatoire que prendrait l'inactif par compensation pur, éthérifié aux températures supérieures à 200 degrés, ou un bornéol quelconque en tenant compte de son pouvoir rotatoire et l'ajoutant à l'augmentation théorique. Vers 295 degrés de l'inactif pur serait, par une seule action de l'acide stéarique, totalement transformé en droit [1].

---

[1] Je n'ai pas fait d'expériences entre 200 et 225 degrés, il est possible

Séparation du droit et de l'inactif par compensation dans l'action de l'acide stéarique.

Elle n'a lieu qu'au-dessous de 200 degrés et dans des circonstances tout à fait particulières. Pour qu'elle se réalise, en effet, le pouvoir rotatoire du mélange doit être assez élevé sans qu'on puisse cependant employer un produit trop riche en droit; car, bien que la séparation se fasse dans ce dernier cas, comme elle n'est pas absolue, il resterait encore du bornéol droit dans le produit non combiné : au contraire, certains mélanges, dont le pouvoir ne peut varier que dans des limites assez étroites, donnent du premier coup de l'inactif par compensation parfaitement pur.

Voici les résultats des principales expériences : je n'ai pas changé les proportions précédentes; le bornéol était chauffé avec deux fois son poids d'acide stéarique, de vingt à trente heures, suivant la température.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE (vingt et une heures à 150 degrés).

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif..........	$+10^{\circ}$ ′
»	combiné..........	+21.31
»	non combiné......	0

AUTRE EXPÉRIENCE (vingt-huit heures à 140 degrés).

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif.........	+12
»	combiné..........	+21.25
»	non combiné......	+ 3.45

---

que l'augmentation reste la même (8°) jusqu'à cette dernière température, à partir de laquelle elle augmenterait brusquement, suivant une ligne droite dont l'équation $[\alpha]_D = -91 + 0,44\,t$ indique la transformation totale vers 290 degrés. D'ailleurs cela importe peu, le fait saillant sur lequel je voulais appeler l'attention est la transformation continue et croissante avec la température.

AUTRE EXPÉRIENCE (avec le produit précédent, vingt-quatre heures à 140 degrés).

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif	+ 3.45
»	combiné..........	+ 11.52
»	non combiné	+ 3.45

Il n'y a donc plus de séparation, comme nous l'avions déjà vu, lorsqu'on arrive à des mélanges très-pauvres en droit. L'expérience, reprise sur ce même bornéol + 3°45′, a donné une seconde fois les mêmes résultats, c'est-à-dire que le produit non combiné a encore même pouvoir rotatoire que le produit primitif.

L'expérience suivante a été faite pour voir à quelle limite recommençait la séparation.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE (vingt-quatre heures à 140 degrés).

Pouvoir rotatoire du bornéol	primitif..........	+ 6° ′
»	combiné..........	+ 19.26
»	non combiné......	— 1.36

Nous avons vu plus haut, en étudiant l'action de l'acide stéarique sur un mélange de gauche et d'inactif par compensation, que la séparation ne s'effectue pas ; je ne chercherai donc pas à expliquer la singularité de l'action précédente qui, en fait, a lieu dans des conditions un peu différentes. Cette séparation de produit gauche n'est jamais bien prononcée, puisque, avec des bornéols moins droits, il n'y a pas de séparation, et elle importe peu si l'on ne cherche qu'à préparer l'inactif par compensation, puisqu'il suffit de chauffer le gauche quelques heures avec de l'eau à 200 degrés, pour avoir l'inactif à l'état de pureté.

Les différences qu'on remarque entre les expériences précédentes ne tiennent pas aux proportions relatives du produit combiné et non combiné et, d'autre part, l'augmentation de pouvoir rotatoire dans le produit combiné ne vient

pas seulement de la séparation, mais aussi de la transformation d'une partie du bornéol. Et il doit en être ainsi. En effet, le bornéol droit ne s'éthérifie pas le premier à l'exclusion de l'inactif, l'action est simultanée: le droit s'éthérifie seulement de préférence à l'inactif, ou plutôt plus rapidement que lui. Une proportion notable d'inactif entrant en combinaison, il y a augmentation générale de pouvoir rotatoire en même temps que séparation.

Il suffira, pour le prouver, de recourir aux données de la dernière expérience :

$$21^{gr} \text{ bornéol } + 6^\circ$$

ont donné très-exactement

$$9^{gr} \text{ bornéol } - 1^\circ 36'$$

et

$$10^{gr} \text{ bornéol } + 19^\circ 26',$$

dont le pouvoir rotatoire moyen est $+ 9^\circ 27'$.

Il y a donc eu augmentation de $3^\circ 27'$ après l'action de l'acide stéarique et augmentation de même valeur que lorsqu'il n'y a pas de séparation, comme à 200 degrés, par exemple : il suffit, en effet, pour rendre la transformation comparable, de la faire porter sur le produit combiné : on trouve ainsi $7^\circ 17'$, valeur très-voisine de 8 degrés, augmentation obtenue dans les actions directes, et qu'on peut même considérer comme identique, en tenant compte des erreurs possibles dans les données du calcul. Si j'ai insisté sur ces détails, c'est qu'ils confirment ce que nous avons vu ci-dessus, la transformation du gauche en droit par le fait même de l'éthérification.

En résumé, on peut à la même température, suivant le point de départ, obtenir un produit non combiné ou légèrement gauche, ou tout à fait inactif, ou identique au bornéol primitif. Cette action se réalise à 160 degrés et au-dessous; on a de très-bons résultats entre 130 et 150 degrés.

Il suffira, pour obtenir du premier coup l'inactif pur, de partir d'un bornéol de 8 degrés ou même de 6 à 10 degrés, et de ramener à cette valeur les bornéols plus faibles par une addition convenable de droit.

Action de l'acide benzoïque.

Je n'ai étudié que le camphol régénéré de l'éther. Le camphol mélangé à deux fois son poids d'acide benzoïque était chauffé pendant une dizaine d'heures. Je suivais d'ailleurs pour la purification du camphol benzoïque le procédé indiqué déjà par M. Berthelot, mais sans m'attacher à avoir un produit absolument neutre, la présence d'un petit excès d'acide benzoïque n'étant pas nuisible. On avait finalement, après expulsion du produit non combiné, un liquide huileux plus ou moins coloré, qui était mêlé à de la chaux sodée en poudre fine et à de la chaux vive, et directement introduit dans le matras à sublimation.

Les expériences ont été faites à 200 et 275 degrés.

		Augmentation.
	° ′	° ′
Pouvoir rotatoire du bornéol primitif..	+ 1.41	+ 21.37
Pouvoir rotatoire du bornéol régénéré après action à 200°..............	+23.18	
Pouvoir rotatoire du bornéol primitif..	+10.21	+ 12.11
Pouvoir rotatoire du bornéol régénéré de l'éther après action à 275°......	+22.33	

Il y a là contradiction marquée avec ce que nous avons trouvé pour l'acide stéarique : l'augmentation de pouvoir rotatoire avait été, en effet, d'autant plus forte que l'éthérification avait eu lieu à plus haute température. Mais il y a eu ici, et seulement à 275 degrés, formation de camphène et d'un liquide qui est sans doute le térébène.

Le camphène a été distillé avec le produit non combiné :

il est difficile de l'avoir absolument exempt de camphol. J'ai pu reconnaître cependant tous ses caractères : odeur et mollesse spéciales, point de fusion 51-53 degrés, et point d'ébullition à 158-159 degrés.

La présence de ce camphène indiquait déjà quelque chose de spécial : en effet, l'oxydation du camphol $+22^\circ 33'$ a donné un camphre, dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +27^\circ 11'$ montre la présence de plus d'un tiers d'inactif véritable [1].

La comparaison des divers pouvoirs rotatoires prouve que la majeure partie du bornéol gauche instable, plus des $\frac{9}{10}$, s'est transformée en inactif, et le reste en camphène, calculs confirmés par les proportions relatives de camphène et de camphol. L'action de l'acide benzoïque donne donc des résultats très-différents, suivant la température : à 200 degrés, elle est comparable à celle de l'acide stéarique, mais beaucoup plus énergique; à 275 degrés elle donne, comme nous allons le voir, les mêmes résultats que l'acide acétique à plus basse température.

Action de l'acide acétique.

Il sera parlé, dans un paragraphe spécial, du bornéol acétique : nous ne nous occuperons, en décrivant l'action de l'acide acétique anhydre, ou celle de l'acide cristallisable, que des modifications mêmes subies par le bornéol régénéré de l'éther.

---

[1] Données de l'observation :

$p = 1,9375$, $v = 21,5$, $l = 2$, $t = 14^\circ$, $\alpha_D = +4^\circ 53'$, d'où $[\alpha]_D = +27^\circ 11'$.

Ce pouvoir représente un mélange de 62,7 pour 100 de droit, et 38,3 pour 100 d'inactif véritable.

1° *Action de l'acide acétique anhydre.*

Le camphol dissous dans une fois et demie son poids d'acide anhydre (ou quelquefois 2 parties) est chauffé en tubes scellés pendant un temps plus ou moins long, suivant la température : vingt-deux heures sont plus que suffisantes pour l'éthérification totale à 100 degrés. Le liquide précipité par l'eau, lavé à plusieurs reprises pour séparer l'acide acétique et privé d'eau sur du chlorure de calcium, ne bout pas à température constante : les premières parties passent à la distillation vers 200 degrés (au lieu de 227 degrés). En les fractionnant à plusieurs reprises, on obtient au produit passant de 180-200 degrés, et d'où il est facile d'extraire un carbure cristallisé qui n'est autre que le camphène. S'il est très-peu abondant, il vaut mieux, au lieu de distiller, mettre le produit 180-200 degrés dans une petite cornue tubulée, chauffée à une flamme très-douce, en évitant de porter à l'ébullition. Le col de la cornue se tapisse bientôt de cristaux fondant à la moindre élévation de température ; on le coupe lorsqu'il ne se sublime plus rien, et les cristaux sont enlevés après avoir été réunis à l'aide d'une douce chaleur.

La recherche du camphène a été faite spécialement dans les produits de l'éthérification à 200 degrés, il s'en forme aussi, mais en bien moindre proportion, à 100 degrés, comme l'indique le point d'ébullition de l'éther. Le produit comprimé dans des papiers et purifié convenablement possède bien toutes les propriétés du camphène : odeur et mollesse caractéristiques, point d'ébullition, et point de fusion situé à 49 degrés. On ne l'obtient même à 200 degrés, qu'en très-petite quantité : nous verrons plus loin à quoi tient cette production de camphène.

Les bornéols ont été régénérés en réunissant tous les produits après la séparation du camphène, dont la minime

proportion ne peut modifier sensiblement leur pouvoir rotatoire. Pour le régénérer rapidement et l'obtenir sec, on met quelques centimètres cubes de camphol acétique dans un tube fort, et l'on ajoute de la chaux sodée en poudre fine, de manière à absorber tout le liquide; on ferme à la lampe, et l'on chauffe à 125-130 degrés, pendant quelques heures. On brise ensuite les tubes, dont le contenu excessivement dur est pulvérisé, mélangé à de la chaux vive et sublimé.

Les expériences ont été faites à 100, 150 et 200 degrés.

Pouvoir rotatoire du bornéol primitif......		$+10^{\circ}$
Bornéol régénéré après éthérification	à 100°.	$+9.30$
»	à 150°.	$+14.40$
»	à 200°.	$+20$

Il ne s'est pas sensiblement formé d'inactif véritable, même à 200 degrés. Le dernier produit a été en effet transformé en camphre :

Pouvoir [1] du camphre provenant du bornéol $+20^{\circ} = +39^{\circ}15'$.

Cette valeur est un peu faible, même pour cette dilution, mais n'indique pas plus de 2 à 3 pour 100 de camphre inactif, proportion qui serait certainement encore plus faible à 150 et 100 degrés.

L'action de l'acide anhydre à 100 et 150 degrés est donc ou nulle ou plus faible que celle de l'acide stéarique, fait au premier abord singulier, l'acide acétique étant sans comparaison plus énergique; mais nous allons voir cette anomalie disparaître avec l'emploi de l'acide acétique cristallisable qui réagit comme un acide fort, ce qui devait être. C'est à lui seul, en effet, que doivent être rigoureusement

---

(1) Données de l'observation :

$p = 1{,}752$, $v = 21{,}4$, $l = 2$, $t = 12^{\circ}$, $\alpha_D = 6^{\circ}43'$, d'où $[\alpha]_D = 39^{\circ}15'$.

comparés les acides stéarique et benzoïque, et non point à l'acide acétique anhydre, qui a une action particulière en sa qualité même d'acide anhydre.

2° *Action de l'acide acétique cristallisable.*

Les expériences ont été faites aux températures de 200 et 215 degrés, en dissolvant le bornéol dans cinq à six fois la quantité théorique; dans ces conditions et en prolongeant davantage la durée de la chauffe, on approche beaucoup de l'éthérification totale. Il se forme comme ci-dessus du camphène, dont on a vérifié toutes les propriétés (fusion à 48-49 degrés, odeur et mollesse particulière, point d'ébullition, etc.); on l'a même obtenu en assez forte proportion, à 215 degrés, pour constater que *son pouvoir rotatoire est sensiblement nul* [1].

Les éthers ont été saponifiés par la chaux sodée après séparation du camphène : si l'on soupçonne sa présence en petite quantité dans le bornéol régénéré, il suffit de le maintenir quelque temps à l'air pulvérisé et étendu en couche mince; le camphène se volatilise rapidement sans qu'il y ait perte sensible de bornéol.

		Augmentation.
Pouvoir rotatoire du bornéol primitif. .	$+10^{\circ}$	$16^{\circ}.\ 6'$
» du bornéol régénéré de l'action à 200 degrés.	$+26.\ 6'$	
Pouvoir rotatoire du bornéol primitif. . .	$+\ 7$	22.16
» du bornéol régénéré de l'action à 215 degrés.	$+29.16$	

---

[1] Données de l'observation :

$p=3$, $v=27,8$, $l=2$, $t=15°$, $\alpha_D=0°14'$, d'où $[\alpha]_D=+1°3'$,

avec une incertitude d'un tiers de degré. On peut donc le considérer comme inactif, sa purification étant loin d'être complète.

A ne considérer que le fait brut, cette action ressemble singulièrement à celle de l'acide stéarique : il y a augmentation d'autant plus forte qu'on a expérimenté à plus haute température; mais de la formation du camphène on doit conclure celle de camphol inactif [1].

En effet le bornéol $+ 26°6'$ a donné par oxydation un camphre dont le pouvoir $[\alpha]_D = + 29°22'$, c'est-à-dire contenant plus d'un quart d'inactif.

Le produit préparé à 215 degrés en contient beaucoup moins, ce qui ne veut pas dire que l'action ait été moins énergique, mais qu'il a dû se former beaucoup plus de camphène, ce que nous avons constaté en effet. Le camphène et le camphol inactif prenant tous deux naissance aux dépens du gauche instable, la petite quantité de l'un est la conséquence de la prédominance de l'autre. A une température supérieure il ne se formerait probablement plus d'inactif, mais seulement du camphène mélangé de camphol droit pur $+ 37°$. Si l'on suppose une augmentation continue et suivant une ligne droite, comme cela a lieu pour l'acide stéarique, les pouvoirs rotatoires pourraient être calculés par l'équation

$$[\alpha]_D = - 65,9 + 0,41\,t,$$

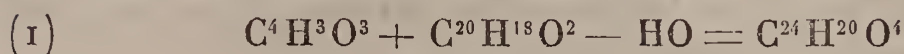
et c'est vers 250 degrés qu'aurait lieu la transformation totale, autrement dit, quel que soit le pouvoir primitif, on n'obtiendrait que du bornéol droit.

Nous pouvons expliquer maintenant toutes les particularités de l'action de l'acide acétique anhydre : la différence avec l'acide ordinaire ne saurait être attribuée qu'à ce que

---

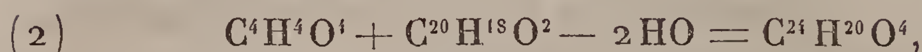
(1) On pourrait s'étonner au premier abord de l'élévation du pouvoir rotatoire, puisqu'il s'est formé de l'inactif, mais elle paraîtra naturelle si l'on se souvient que les bornéols traités sont des mélanges de droit et d'une combinaison de gauche et de droit. Le droit n'est pas altéré, c'est aux dépens du gauche qu'a lieu la formation de camphène et d'inactif, d'où, forcément, augmentation de pouvoir à droite.

l'union de l'acide anhydre avec le bornéol dégage une moindre (ou différente) quantité de chaleur. Si nous écrivons, pour simplifier,



$$(1) \qquad C^4H^3O^3 + C^{20}H^{18}O^2 - HO = C^{24}H^{20}O^4$$

et



$$(2) \qquad C^4H^4O^4 + C^{20}H^{18}O^2 - 2HO = C^{24}H^{20}O^4,$$

il en ressort clairement que ces deux réactions, tout en étant du même ordre, ne sont point comparables rigoureusement, en ce sens que la première a été précédée de la formation d'acide acétique anhydre



$$C^4H^4O^4 - HO = C^4H^3O^3,$$

réaction qui a mis hors de la formule (1) une certaine quantité de chaleur. Telle doit être à mon sens l'explication de cette remarquable différence, la chaleur mise en jeu influençant directement le pouvoir rotatoire.

Il est facile aussi de se rendre compte des autres particularités de la réaction de l'acide acétique anhydre ; il se forme, en effet, dans la réaction même, de l'acide acétique cristallisable qui, réagissant à son tour, transforme une partie du bornéol en inactif et en camphène. L'acide acétique anhydre doit donc agir à la fois comme acide faible et comme acide fort.

Du camphol acétique.

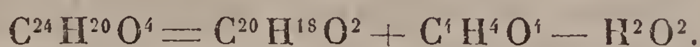
Ce corps a déjà été obtenu par M. Baubigny dans l'action de l'acide acétique sur le camphre sodé brut ; il le décrit comme un liquide huileux, d'odeur camphrée, un peu plus léger que l'eau. Mais l'éther ainsi obtenu est un mélange d'au moins deux isomères, associés à des traces de camphène et presque forcément mêlés de camphre.

Je l'ai préparé directement en chauffant en vase clos à 150 degrés pendant huit à dix heures 3 parties de bornéol

et 2 parties d'acide acétique anhydre. Dans ces conditions la combinaison est intégrale. Le contenu des tubes a légèrement bruni; on précipite par l'eau et on lave à plusieurs reprises, puis on sèche sur le chlorure de calcium et l'on distille en recueillant ce qui passe de 225 à 227 degrés, il n'y a rien au-dessus.

Préparé avec le bornéol droit + 37° (ou avec le bornéol naturel), c'est un liquide huileux à odeur particulière agréable, tenant à la fois de celle du camphol et de l'acide acétique, un peu plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble, bouillant à 227 degrés. Abandonné longtemps à lui-même, il se prend en une masse de cristaux sans trace de liquide. Ce corps possède au plus haut degré la propriété de rester en surfusion, surtout lorsqu'il vient d'être distillé. Les cristaux fondent à la température de 24 degrés environ et se reprennent en masse par le refroidissement. Il possède le pouvoir rotatoire à droite, un peu inférieur à celui du bornéol générateur (il n'a pas été pris très-exactement : environ + 32°).

Sa composition répond à la formule $C^{24}H^{20}O^{4}$ donnée par l'équation



$$C^{24}H^{20}O^{4} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

Matière	0,305
Acide carbonique	0,819
Eau	0,289

	$C^{24}H^{20}O^{4}$.	Observé.
C	73,4	73,2
H	10,2	10,4

Distillé avec une solution étendue de potasse, ou mêlé avec de la chaux sodée en poudre fine et maintenue à 125-130 degrés pendant quelques heures, il régénère le bornéol. Le sodium l'attaque aussi, surtout à chaud ; il se forme une matière brune et pâteuse ; en précipitant par l'eau, on

4.

obtient un produit cristallisé qui a toutes les propriétés du bornéol, mais plus difficile à purifier et doué d'une odeur particulière due à des traces de produits liquides.

Si, au lieu de bornéol droit pur, on emploie pour la préparation du camphol acétique le bornéol artificiel ordinaire, dont le pouvoir rotatoire est généralement peu élevé, on obtient un mélange de deux éthers isomériques, l'un correspondant au bornéol gauche instable, l'autre au bornéol droit + 37°, et le produit plus léger que l'eau refuse de cristalliser, même à la suite d'un refroidissement très-énergique. Mais si, en maintenant la liqueur dans le mélange réfrigérant, on y ajoute une parcelle d'éther cristallisé, on voit bientôt se grouper des aiguilles et la liqueur se remplir de cristaux qu'on peut séparer du liquide surnageant; le tout se redissout en laissant revenir le mélange à la température ordinaire. Le pouvoir rotatoire de ces éthers varie naturellement avec le bornéol employé et la température d'éthérification : leur point d'ébullition est le même que ci-dessus et leur densité voisine de celle de l'eau : $D = 0{,}990$ à 13 degrés (pour un éther préparé avec un bornéol + 10, à 200°). On pourrait, par des procédés convenables, séparer la majeure partie des cristaux, mais je me suis borné à constater leur présence, la préparation à l'*état pur* de l'isomère correspondant au gauche instable me paraissant par ce procédé ou par d'autres à peu près impossible et présentant peu d'intérêt.

Ainsi l'isomérie des bornéols se poursuit et s'accentue dans leurs dérivés : l'un de ces éthers est liquide, l'autre solide et cristallisé. Enfin, en employant le bornéol artificiel et substituant l'acide acétique ordinaire à l'acide anhydre, on aura l'éther cristallisé mélangé d'un troisième isomère qui dérive d'un camphol inactif.

Action générale des acides.

En résumé, l'éthérification de l'inactif par compensation (ou du bornéol gauche instable, car l'action n'est pas essentiellement différente) peut donner, quant au pouvoir rotatoire, trois résultats différents :

1° Action nulle ou à peu près : c'est celle des acides anhydres à basse température ;

2° Transformation en droit (acides anhydres et acides faibles, acide stéarique, etc.) ;

3° Transformation en inactif et camphène (acides forts en général ou acides plus faibles à haute température ; acide acétique, acide benzoïque).

Ces deux dernières transformations sont successives et, pour un même acide, c'est au-dessus de la température à laquelle il y a transformation totale en droit que s'effectue la transformation en inactif et camphène. L'inactif véritable et le gauche instable ne peuvent donc coexister dans un bornéol régénéré d'un éther, sauf le cas où l'éther a été préparé avec un acide anhydre.

A la même température l'action est d'autant plus énergique qu'on emploie un acide plus fort (acide anhydre à part) ; à 200 degrés par exemple, un acide faible (acide stéarique) transformera partiellement en droit ; avec un acide plus fort (acide benzoïque), la transformation en droit sera plus près d'être totale ; un acide plus fort encore (acide acétique) ne donnera que de l'inactif et du camphène. Pour un même acide la transformation en droit est d'autant plus complète qu'on opère à plus haute température, et, d'autre part, la température à laquelle se forme l'inactif une fois atteinte, on obtiendra, si elle est dépassée, d'autant moins d'inactif et d'autant plus de camphène.

On sait que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont conclu de leurs expériences sur l'éthérification qu'elle est

d'autant plus rapide que l'équivalent de l'acide est plus faible et la température plus élevée. La transformation du bornéol gauche suit exactement la même marche : elle est d'autant plus complète qu'on opère à une température plus élevée, et le bornéol subit un changement d'autant plus profond qu'on emploie un acide d'équivalent plus faible (ce qui revient à peu près à un acide plus fort). Mais je ne pense pas qu'il y ait là autre chose qu'un simple rapprochement ni que la transformation en droit ou en inactif soit réellement fonction de la rapidité d'éthérification : il y aurait d'ailleurs contradiction, puisque c'est dans l'emploi de l'acide anhydre que l'éthérification est le plus rapide et la modification moindre. Avec les acides ordinaires, la rapidité d'éthérification et la transformation du gauche sont, au contraire, deux effets qui tiennent à une même cause sans avoir entre eux d'autres relations.

Le changement du gauche instable en droit et en inactif étant dû à l'éthérification même du bornéol, on aurait l'explication véritable de ses transformations si l'on connaissait exactement les conditions thermiques de l'éthérification. C'est par des considérations de ce genre et en rappelant les chaleurs mises en jeu dans les diverses réactions que j'ai cherché à expliquer l'action spéciale de l'acide acétique anhydre. Si, reprenant la même hypothèse, nous supposons un dégagement de chaleur au moment de l'éthérification du gauche instable, c'est cette chaleur même qui modifierait son pouvoir rotatoire et toutes ses transformations seraient dues en définitive à une seule et même cause, l'action de la chaleur.

§ 5. — Du camphol droit.

Je me bornerai ici à quelques mots sur sa préparation et à la récapitulation de ses propriétés.

On pourrait l'obtenir du premier coup dans la prépa-

ration du camphol par le sodium, en ne recueillant que les premiers produits ; mais il est difficile d'empêcher au début la séparation rapide et même la prise en masse de la liqueur, et d'ailleurs on ne l'aurait ainsi, au moins pur, qu'en petite quantité.

Le procédé le plus simple, pour l'obtenir rapidement, est l'action de l'acide stéarique à 275 degrés. La seule précaution à prendre est l'emploi de bornéol brut ou pur, mais provenant de l'action de la potasse alcoolique sur le camphre : celui qu'on obtient dans l'action du sodium donne toujours un pouvoir inférieur, du moins si l'on s'est servi de camphre ordinaire.

Le pouvoir rotatoire du produit pur $[\alpha]_D = +37°$ (soit 42 degrés pour la teinte sensible) est aussi celui du bornéol naturel [1]. Biot a donné, il est vrai, 33°4′ pour la teinte sensible; mais les mesures que j'ai pu faire, grâce à l'obligeance de M. Berthelot, sur deux échantillons de bornéol naturel, dont l'un avait servi aux mesures de Biot lui-même, m'ont donné sensiblement le même chiffre, environ 37 degrés pour la raie D et un peu plus de 41 degrés pour la teinte sensible. Il est probable que quelque cause d'erreur se sera introduite dans les expériences de Biot. Le camphol droit artificiel est donc complétement identique avec le bornéol naturel.

Le pouvoir rotatoire du bornéol droit est variable avec la dilution des liqueurs : l'expérience n'a pas été faite

---

[1] Données des observations. — Bornéol artificiel et deux bornéols naturels, le premier ayant servi aux expériences de Biot.

$p = 2{,}035$, $v = 21{,}65$, $l = 2$, $t = 24°$, $\alpha_D = 6°58'$, d'où $[\alpha]_D = 37°4'$; au sacharimètre, 32,8 divisions.

$p = 2{,}2$, $v = 21{,}3$, $l = 2$, $t = 12°$, $\alpha_D = 7°38'$, d'où $[\alpha]_D = 36°56'$; au saccharimètre, 35,1 divisions.

$p = 2{,}2$, $v = 21{,}3$, $l = 2$, $t = 12°$, $\alpha_D = 7°39'$, d'où $[\alpha]_D = 37°$; au sacharimètre, 35,3 divisions.

avec le produit pur, mais mélangé encore avec l'inactif par compensation. Cette variation est assez forte et diffère peu de celle du camphre.

Le bornéol droit est excessivement stable, il n'est détruit ou modifié que par les acides minéraux; son oxydation reproduit intégralement le camphre droit. Les acides organiques forts, tels que l'acide acétique cristallisable, le transforment en éther sans trace sensible de camphène. L'action de la chaleur seule à 350 degrés diminue légèrement son pouvoir rotatoire. L'expérience a été faite sur le bornéol naturel et les mesures prises comparativement.

Le pouvoir rotatoire a passé de 37 degrés à 34° 45′ après seize heures à 350 degrés. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'inactif, mais je préfère y voir la formation de gauche véritable dont l'union avec le droit aura formé du racémique. La transformation est dans tous les cas excessivement faible, puisque le produit précédent, après seize heures de chauffe à 350 degrés, renfermerait tout au plus 3 pour 100 de bornéol gauche stable — 37 degrés.

Je me propose de reprendre cette expérience en grand en effectuant, s'il y a lieu, la séparation du gauche.

Les solutions alcooliques ou acétiques de bornéol le déposent en lames excessivement minces et de forme hexagonale régulière. Mais les seuls cristaux observables sont ceux qu'on obtient dans les sublimations à 100 degrés : le produit ne doit pas être totalement sublimé, sans quoi les cristaux disparaissent; il faut donc des quantités de matière assez considérables. J'ai observé surtout ces cristaux dans la sublimation des mélanges, mais la forme est dans tous les cas identique et paraît dériver du prisme hexagonal régulier; mais, n'ayant pu, faute de transparence, contrôler les résultats par l'étude des propriétés optiques, je fais encore quelques réserves.

§ 6. — Du camphol inactif.

La transformation des divers camphols en camphres moins droits, seule preuve que j'aie donnée jusqu'ici de la formation du bornéol inactif, s'expliquerait aussi bien par la présence du gauche stable ou d'un véritable racémique. La formation de gauche stable seul, peu vraisemblable d'ailleurs, ne cadre pas avec les autres observations : en effet, les deux bornéols lévogyres ayant même pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37°$, la transformation de l'un dans l'autre ne pourrait modifier le pouvoir rotatoire du bornéol résultant; il augmenterait cependant, à cause de la formation de camphène. En tenant compte de la proportion de camphène et calculant le pouvoir rotatoire dans cette hypothèse, on ne trouverait qu'une faible augmentation dans l'action de l'acide acétique à 200 degrés; or nous avons vu qu'il y a un changement considérable.

Reste l'objection d'un racémique (combinaison du droit et du gauche stables, $+$ et $-37°$). Dans de pareilles circonstances la formation d'un racémique par éthérification ne paraît pas possible *a priori* : il faudrait que dans l'action de l'acide acétique sur le bornéol gauche instable une partie de l'acide se portât sur le bornéol pour le transformer en droit et une autre partie pour le transformer en gauche, et cela séparément. Cela posé, le bornéol gauche de sa nature, de son essence, se transformant facilement en droit, on ne voit pas comment à une même température l'acide acétique pourrait avoir deux actions si différentes et encore moins comment ces transformations pourraient être égales. Il n'est pas admissible, en effet, que la transformation en droit, se faisant plus facilement que l'autre, ne soit pas totale ou prédominante.

Indépendamment, d'ailleurs, de ces considérations théoriques, je ne suis parvenu encore par aucun procédé à

dédoubler ce bornéol et je le considérerai jusqu'à nouvel ordre comme l'inactif véritable.

Il est difficile de l'avoir parfaitement pur; on y arriverait cependant en traitant par l'acide acétique cristallisable, vers 200 degrés, le bornéol instable pur; mais ce dernier est lui-même d'une préparation très-pénible. La séparation de l'inactif véritable d'avec le bornéol droit présente aussi de grandes difficultés : l'acide stéarique ne donne qu'un commencement de séparation; l'acide acétique donnerait de meilleurs résultats, mais il est difficile, quelque procédé qu'on emploie, de séparer entièrement les dernières traces de droit.

Le bornéol inactif présente les propriétés physiques des bornéols précédents, tout en étant un peu mou, moins cristallin. Traité par l'acide acétique ordinaire, il donne un éther liquide et sensiblement sans camphène, même au-dessus de 200 degrés. Sa formation précède immédiatement le dédoublement du gauche instable en eau et camphène, et je le considère comme le bornéol le plus stable de la série.

§ 7. — Ensemble des isoméries du bornéol.

La découverte de ce bornéol gauche instable, type nouveau de corps actif, loin de compliquer la question des isoméries, la simplifie au contraire si, comme tout le fait penser, ce n'est point un type isolé. Nombre de corps doués de pouvoir rotatoire rentreront dans cette catégorie, et j'en pourrais citer déjà au moins deux que leurs allures rapprochent singulièrement du bornéol gauche instable.

Les corps doués de pouvoir rotatoire pourront être divisés désormais en deux classes bien distinctes : celle des pouvoirs stables et celle des pouvoirs instables, et le fait même de l'instabilité nous donnera la clef de bien des changements jusqu'à présent inex-

pliqués. On sait les nombreux cas d'isomérie que présentent les corps de formule $C^{20}H^{16}$, par exemple, les pouvoirs rotatoires de ces carbures n'ayant aucune relation les uns avec les autres; M. Berthelot (¹) les a ingénieusement comparés à des aimantations plus ou moins fortes, qui pourraient affecter des barres d'acier d'ailleurs de tous points semblables; mais je ne doute pas que ces nombreuses isoméries [je ne parle ici que de celle de pouvoir rotatoire qui entraîne l'identité des constantes physiques (²)] ne puissent s'expliquer par des mélanges d'abord, puis par des corps moins stables et susceptibles de modifications. Mais je n'insisterai pas davantage à ce sujet, ne voulant faire aucune hypothèse.

Pour ce qui est du bornéol lui-même, l'existence dans la série gauche de produits correspondant à ceux que nous avons découverts n'est pas douteuse : la rareté du camphre gauche et le temps nécessaire pour le préparer par d'autres procédés à l'état pur m'ont empêché de vérifier le fait directement; mais je peux conclure avec certitude, d'expériences faites sur des mélanges, que les mêmes isomères, dont j'ai constaté l'existence en partant du camphre droit, se reproduiraient, de pouvoir inverse, en partant du gauche. Nous en aurons donc jusqu'à neuf, dont voici la nomenclature :

1. Droit stable...........................	Type droit.
2. Gauche instable......................	
3. Leur combinaison......................	

(¹) BERTHELOT, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 762.

(²) En dehors de cette condition importante, on trouverait, en effet, de nombreux exemples de modification par la seule action de la chaleur : tel est celui de la transformation du térébenthène en isotérébenthène; mais l'isotérébenthène, bien qu'ayant la composition du corps primitif, ne lui est aucunement comparable : il en diffère par toutes ses propriétés physiques et chimiques. On ne peut donc assimiler cette transformation à celle des bornéols. La persistance, malgré les transformations, de la fonction chimique et des principales propriétés physiques caractérise nettement les isoméries de pouvoir rotatoire.

4. Gauche stable........................		
5. Droit instable........................	}	Type gauche.
6. Leur combinaison....................		
7. Combinaison du droit et du gauche stables....	}	Racémiques.
8. Combinaison du droit et du gauche instables...		
9. Inactif véritable.		

Tels sont les isomères prévus jusqu'à présent. Ils sont connus pour la plupart : les produits 1, 2, 3, 9 sont ceux dont j'ai développé l'histoire ; le camphol de garance de M. Jeanjean est sans doute le gauche stable encore mélangé de droit, et de même le camphol découvert dans le succin par MM. Berthelot et Buignet me semble être le racémique n° 7, mélangé aussi d'un peu de droit. Quant à l'existence même du racémique, comme produit distinct d'un mélange de droit et de gauche, l'analogie avec l'inactif par compensation la rend dès aujourd'hui plus que probable.

Je ne ferai aucune hypothèse sur la constitution de ces bornéols (les uns cependant pourraient être considérés comme des pseudo-alcools ou alcools par hydratation, les autres comme des alcools véritables, mais les pseudo-alcools ne sont pas susceptibles de transformation) et je me bornerai à faire remarquer que l'instabilité de pouvoir rotatoire entraîne l'instabilité au point de vue chimique et que, réciproquement, la stabilité de pouvoir rotatoire a pour conséquence la stabilité chimique.

J'ai déjà dit que ce type instable doit exister pour d'autres corps possédant le pouvoir rotatoire, mais non pas pour tous ; ainsi le camphre ne possède pas de type de ce genre, et toutes ses isoméries paraissent devoir s'expliquer par les quatre isomères de M. Pasteur.

CHAPITRE SECOND.

ISOMÉRIES DU CAMPHRE.

Le camphre qui existe, en plus ou moins forte proportion, dans une foule d'essences naturelles ne diffère du camphre ordinaire que par son pouvoir rotatoire. Mais les essences de même origine ne donnent pas un camphre toujours identique. Ainsi M. Lallemand [1] a extrait de l'essence de romarin un camphre de pouvoir rotatoire $+30^\circ$ environ, et j'ai observé moi-même les valeurs suivantes pour des camphres retirés d'essences de romarin également exemptes de produits étrangers :

$$+21^\circ 24', \quad +21^\circ, \quad +10^\circ 30',$$

valeurs qui établissent définitivement la variation des pouvoirs des camphres de même origine. On sait, d'autre part, que les camphres provenant d'essences différentes possèdent aussi des pouvoirs rotatoires différents; les relations entre ces divers pouvoirs, quelle que soit l'origine du camphre, sont jusqu'à présent inconnues. Je vais essayer de démontrer que ces différentes valeurs ne représentent point des isomères véritables, mais bien des mélanges, en proportion variable, de camphre droit ordinaire et de camphre gauche, identique à celui de l'essence de matricaire.

Mes premières recherches ont porté sur un des camphres précédents, $+10^\circ 30'$, qui a été transformé en camphol en faisant réagir la potasse alcoolique dans les conditions ordinaires, mais en proportion plus faible. Le produit brut a été purifié en le traitant par l'acide stéarique. On a recueilli tous les produits.

---

[1] LALLEMAND, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVII, p. 412.

Pouvoir rotatoire du camphol obtenu.

Première expérience.........	$-2°.39'$
Deuxième expérience........	-1.45

Le mélange de ces deux camphols traité par l'acide nitrique a donné un camphre droit $+4°42'$. D'autre part, le produit non combiné à l'acide stéarique a été purifié par un deuxième traitement, etc., et l'on a, en comparant tous les produits sous forme de camphre, les résultats suivants après l'action de la potasse alcoolique :

Camphre primitif..............	$+10°.30'$
Camphre régénéré du camphol....	$+4.42$
Camphre inattaqué...........	$+12.43$

Ainsi le camphre régénéré du camphol est beaucoup moins droit que le camphre primitif, tandis qu'au contraire le camphre inattaqué a augmenté de pouvoir rotatoire. Le sens de ces différences, assez fortes d'ailleurs pour rendre la séparation évidente, montre bien que l'on n'avait pas un corps unique, mais un mélange susceptible de dédoublement. Dans le traitement par la potasse alcoolique, le camphre lévogyre s'attaque de préférence; il y a par le fait attaque du gauche et du droit, mais celle du gauche est prédominante, bien qu'il existe en moins forte proportion dans le mélange. Le camphre de romarin primitif serait un mélange de $\frac{2}{3}$ de droit et $\frac{1}{3}$ de gauche; le produit $4°42'$, que nous en avons retiré, répondrait seulement à $\frac{5}{9}$ de droit. Traité une seconde fois par la potasse alcoolique, puis par l'acide nitrique, il fournirait certainement un produit encore moins droit.

On obtient des résultats de même ordre, bien que les différences soient moins fortes, en employant le camphre ordinaire. J'ai d'abord constaté que son pouvoir n'est pas absolument constant : il varie avec chaque échantillon, de 40 à 42 degrés environ, et s'élève rarement au-dessus. Il

s'accroît fortement dans l'action de la potasse alcoolique. Voici une des nombreuses expériences faites à ce sujet : le produit brut était traité par l'acide stéarique et la partie inattaquée traitée de nouveau, puis purifiée par un traitement à l'acide nitrique et sublimée.

Camphre primitif...........	41°
Camphre régénéré du camphol.	43.18′
Camphre inattaqué.........	43.37

On remarquera ici que le camphre régénéré du camphol diffère à peine du camphre inattaqué et que tous deux ont un pouvoir rotatoire notablement plus élevé que celui du camphre primitif. Mais on se rappellera que le camphol n'est pas le seul produit qui prenne naissance dans l'action de la potasse alcoolique, et il est probable que le camphre gauche, qui n'existe ici qu'en très-petite quantité, aura donné surtout de l'acide camphique.

Le camphre ordinaire est si bien un mélange, qu'on n'obtient pas les mêmes résultats en préparant le camphol par l'action de la potasse alcoolique ou par celle du sodium. Dans celle du sodium il n'y a pas de séparation, le sodium agissant à la fois et aussi bien sur les deux camphres ; aussi est-il impossible avec des camphols ainsi préparés d'obtenir le pouvoir rotatoire maximum + 37°. C'est pour cette raison aussi que je n'ai pu précédemment obtenir le camphol gauche parfaitement pur, ni le transformer intégralement en droit par l'action de la chaleur à 220 degrés ; dans les deux cas, on est arrivé au même pouvoir rotatoire, + ou — 34° environ.

Enfin, c'est à cette cause aussi qu'il faut attribuer les différences, qu'on a pu voir dans les pages précédentes, pour les camphres régénérés des bornéols ; je choisis au hasard deux de ces transformations :

Bornéol + 9° 36′ a donné un camphre.......	+ 43°.18′
Bornéol + 1° 26′ a donné un camphre.......	+ 41. 8

Le premier provient de l'action de la potasse alcoolique, le second de celle du sodium ; aussi reproduit-il le camphre primitif. Ces particularités, sur lesquelles j'ai jugé inutile d'insister plus tôt, ne changent rien d'ailleurs au sens général des phénomènes, pour tout ce qui concerne les transformations des bornéols.

On peut donc baser sur l'action de la potasse alcoolique un procédé de séparation des camphres droit et gauche. Mais ce procédé est peu pratique : la séparation est lente et pénible, et il est nécessaire d'opérer sur de grandes quantités, la moitié passant à l'état d'acide camphique. Il est rare, d'ailleurs, de trouver des camphres aussi peu droits que celui qui a servi à mes expériences. Je pense obtenir, au point de vue pratique, de meilleurs résultats en traitant les corps à l'état de bornéol ; mais le temps nécessaire à l'accumulation et aux traitements successifs des divers produits a été cause que je n'ai pu terminer complétement ce qui regarde, sinon la séparation des divers camphres, au moins leur obtention à l'état pur. Cette étude est continuée et je n'en ai donné les premiers résultats que parce qu'ils me paraissent résoudre, au point de vue théorique, la question des isoméries des camphres et de leur séparation.

J'ai étudié aussi l'action de la chaleur à 350 degrés sur le camphre. Il résiste mal à cette température : il y a formation de beaucoup plus de produits liquides qu'avec le camphol (le gauche excepté) ; si l'action a été longtemps maintenue, il y a légère pression à l'ouverture des tubes, et il se dégage un gaz, brûlant avec une flamme bleue, qui n'a pas été examiné. Le pouvoir rotatoire n'est que très-peu modifié, mais la modification est constante : les expériences ont été faites comparativement, et dans des conditions rigoureusement identiques, sur des produits absolument secs et purs.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Camphre droit très-pur chauffé 22 *heures à* 350 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du camphre primitif	43°.37′
» chauffé 22^h à 350°..	40.35

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Camphre droit pur chauffé 22 *heures à* 350 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du camphre primitif..........	43°.12′
» chauffé 22 heures..	40. 3

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Camphre ordinaire chauffé 20 *heures à* 350 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du camphre primitif..........	41°.′
» chauffé 20 heures ..	39.33

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Camphre de romarin chauffé 12 *heures à* 350 *degrés.*

Pouvoir rotatoire du camphre primitif	21°.24′
» chauffé 12 heures ..	19.24

Ainsi l'action de la chaleur n'est pas douteuse : on tend à l'inactif véritable ou au racémique. C'est probablement le racémique qui prend naissance ; mais l'étude plus approfondie de l'action de la chaleur est subordonnée aux recherches précédentes : il sera facile de s'assurer de ce qui en est lorsqu'on aura un moyen pratique de reconnaître de petites quantités de camphre gauche mélangé au camphre droit.

Ce qu'il y a de remarquable dans l'action de la chaleur sur le camphre, c'est que c'est seulement à la température à laquelle il commence à se détruire notablement que son

pouvoir rotatoire diminue, mais d'une façon très-lente, la destruction étant peut-être plus rapide encore que la transformation. Ici encore la stabilité du pouvoir rotatoire se trouve en même temps que la stabilité chimique, et cette relation, sur laquelle j'ai déjà appelé l'attention, paraît devoir être générale.

Avant de laisser ce sujet, je dirai quelques mots sur la variation du pouvoir rotatoire du camphre avec la dilution. Les résultats donnés autrefois par Biot (pour les solutions alcooliques et acétiques) et par Arnsten (pour les solutions alcooliques seulement) sont peu concordants, bien que rendant le fait même indiscutable. La variation serait plus rapide que celle qu'indique Arnsten : les déterminations comparatives que j'ai faites avec la benzine et l'alcool à 95 degrés C. conduisent en effet aux équations suivantes, pour le camphre ordinaire [1] (e est la proportion relative de dissolvant pour une partie de solution) :

Benzine........... $[\alpha]_D = 52^\circ,1 - 12,6\, e$
Alcool à 95 degrés C.. $[\alpha]_D = 51 \quad - 11,75\, e$

Des observations très-concordantes ont donné pour le camphre droit pur, en employant encore l'alcool à 95° C. :

$$[\alpha]_D = 55^\circ - 12,7\, e.$$

Enfin d'autres expériences sur un camphre de romarin m'ont donné, avec le même dissolvant,

$$[\alpha]_D = 13^\circ,1 - 2,9\, e.$$

On remarquera qu'il n'y a que fort peu de différence lorsqu'on change de dissolvant, et, d'autre part, que toutes les courbes se rapportant aux solutions alcooliques sont

---

[1] Pour plus de détails sur les variations de pouvoir du camphre et du bornéol, voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 487.

sensiblement parallèles; d'où l'on peut conclure que tous les camphres ont la même variation de pouvoir rotatoire, ce qui devait être d'ailleurs.

Si l'on compare maintenant aux variations précédentes celle du bornéol (dissolvant : alcool absolu, bornéol droit encore mélangé d'inactif par compensation) :

$$[\alpha]_D = 28^\circ 8 - 7{,}4\,e$$

et celle du camphre de patchouli [1]

$$[\alpha]_D = -124^\circ 5 + 21\,e,$$

on remarque que la première est presque identique à celle du camphre (la différence est dans les limites d'erreur : elle peut tenir aussi à l'emploi d'alcool absolu) et que toutes deux sont inversement proportionnelles aux équivalents.

Les équivalents du camphre, du camphol et du camphre de patchouli étant, en effet,

$$152,\ 154,\ 222 \quad \text{ou} \quad 4{,}1,\ \ 4{,}1,\ \ 6,$$

la variation de pouvoir est sensiblement

$$\frac{1}{4{,}3},\ \ \frac{1}{3{,}9},\ \ \frac{1}{6}.$$

Ces variations de pouvoir rotatoire peuvent être attribuées à des combinaisons peu stables, sujettes à dissociation lorsque changent les proportions de dissolvant, et, bien que ces trois corps soient très-différents de fonctions et de propriétés, les travaux thermiques nécessaires à la formation de ces combinaisons peuvent être de même nature et en relation avec l'équivalent.

Leur formation même n'est pas une hypothèse : on sait

(1) MONTGOLFIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 88.

que le camphre donne facilement des combinaisons dites *moléculaires*, avec l'acide nitrique, le gaz chlorhydrique, etc. Voici quelques observations à ce sujet : lorsqu'on ajoute peu à peu du camphre à de l'acide chlorhydrique saturé à froid, il paraît se dissoudre d'abord, mais il ne tarde pas à se séparer une couche huileuse qui est la combinaison précédente ; la solution de camphre dans l'alcool étendu se divise quelquefois en deux couches : cet effet est encore plus marqué pour le camphol, et de même, lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique de camphre de patchouli, il se forme deux couches persistantes dont l'inférieure constitue probablement une combinaison d'alcool et de camphre ; il faut ajouter une quantité d'eau assez considérable pour précipiter le camphre de patchouli.

DEUXIÈME PARTIE.

Elle sera divisée en cinq Chapitres :

Le premier sera consacré aux produits d'oxydation du camphre ;

Le second à l'action du chlorure de zinc sur le camphre ;

Le troisième à l'action des alcalis sur le camphre et le bornéol ;

Le quatrième à un nouveau mode de transformation du camphre en camphène ;

Le cinquième aux dérivés chlorés et bromés du camphre.

CHAPITRE PREMIER.

DES PRODUITS D'OXYDATION DU CAMPHRE.

M. Berthelot, en instituant la classe des carbonyles, les différencie des aldéhydes proprement dits en ce qu'ils ne peuvent donner par oxydation directe un acide monobasique comparable à l'acide acétique. Ainsi le camphre

traité par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse fournit seulement l'acide camphorique

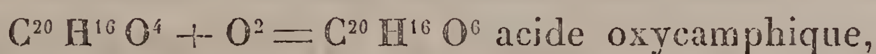


$$C^{20}H^{16}O^{2} + O^{6} = C^{20}H^{16}O^{8},$$

réaction qui distingue les carbonyles à la fois des aldéhydes ordinaires et des acétones. J'ai réussi cependant à transformer le camphre en acide camphique dans des conditions qui sont celles de l'oxydation directe : il suffit de remplacer le camphre par son dérivé sodé pour obtenir successivement, par l'action de l'oxygène de l'air, l'acide camphique, un acide intermédiaire et finalement l'acide camphorique. En réalité, la formation de l'acide intermédiaire (acide oxycamphique) n'a pas été observée dans ces conditions (on s'est attaché surtout aux deux composés extrêmes); mais il est facile de l'obtenir en partant de l'acide camphique ordinaire qui, traité par le permanganate de potasse, donne ce produit en même temps que l'acide camphorique. On a donc effectué cette suite de réactions :



$C^{20}H^{16}O^{2} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{4}$ acide camphique,



$C^{20}H^{16}O^{4} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{6}$ acide oxycamphique,



$C^{20}H^{16}O^{6} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{8}$ acide camphorique.

Je donnerai d'abord quelques détails sur les propriétés des deux premiers acides, puis les procédés employés pour transformer le camphre sodé en acides camphique et camphorique et, d'autre part, l'acide camphique en acides oxycamphique et camphorique. Enfin je dirai quelques mots de l'acide camphoronique, produit d'oxydation de l'acide camphorique, et d'un nouvel acide (phoronique), produit du dédoublement de l'acide camphique, et je compléterai ce sujet en donnant la forme cristalline et quelques propriétés nouvelles de l'acide camphorique anhydre.

§ 1. — Acide camphique.

Il a été obtenu par M. Berthelot [1], en même temps que le camphol, dans la réaction de la potasse alcoolique sur le camphre. M. Kachler [2] n'a pas admis l'existence de cet acide, qui serait, suivant lui, un mélange d'acide campholique distillable avec la vapeur d'eau et d'une résine acide. Mais, comme l'a fait observer M. Berthelot [3], l'acide camphique est un produit nécessaire de la réaction et sa formule ne peut être que $C^{20}H^{16}O^4$, ou un polymère, ou une formule dérivée de la précédente par déshydratation. Les analyses de l'acide camphique et du camphate de plomb [4] confirmaient déjà d'ailleurs la formule $C^{20}H^{16}O^4$; quant à l'acide campholique, je l'ai à plusieurs reprises recherché dans l'acide camphique en employant la méthode de séparation indiquée par M. Kachler : l'eau distillée est en effet acide, mais par un peu d'acide acétique et une trace d'acide camphique entraîné mécaniquement. Elle est d'ailleurs parfaitement limpide et ne pourrait contenir que des traces d'acide campholique, qui est insoluble dans l'eau; mais je me suis assuré, en neutralisant la liqueur, évaporant à siccité et décomposant par un acide, qu'il n'y a pas trace d'acide campholique. La vapeur d'eau avait entraîné, en même temps que l'acide acétique, une trace de carbure jusqu'alors opiniâtrément retenue par l'acide camphique.

Cependant l'acide obtenu dans la réaction de M. Berthelot, action de la potasse alcoolique sur le camphre, n'est pas un corps unique. Il suffit, pour s'en assurer, de le traiter par le sulfure de carbone qui laisse indissous un

---

[1] Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 94.
[2] Kachler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 271.
[3] Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 390.
[4] Wheeler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 84.

acide cristallisé dont la composition diffère de celle de l'acide camphique; on y reviendra plus loin. L'acide camphique reste dissous dans le sulfure de carbone d'où on le retire en évaporant le dissolvant, reprenant par la potasse étendue, filtrant et précipitant par un acide. Il est quelquefois nécessaire de reprendre une deuxième fois par la potasse, d'étendre d'eau et d'abandonner la liqueur à elle-même; il se sépare ainsi une trace d'impureté liquide : on filtre et l'on reprécipite, etc. L'acide ainsi obtenu peut être considéré comme pur.

L'acide camphique est peu soluble dans l'eau froide; une partie se dissout dans environ 600 fois son poids d'eau à 19 degrés; ses solutions rougissent le tournesol. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se reprécipite par refroidissement sous forme de flocons filamenteux qui s'agglomèrent au bout de quelque temps. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, etc.

L'acide camphique est, pour peu qu'il soit humide, sous forme d'un liquide très-visqueux; mais, abandonné longtemps sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, il devient à peu près solide, dur et cassant.

Il possède le pouvoir rotatoire [1] à droite

$$[\alpha]_D = +15°45'.$$

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide camphique com-

---

[1] Données de l'observation. Solution alcoolique :

$p = 1,806$, $v = 13,65$, $l = 1$, $t = 21°$, $\alpha_D = +2°6'$, d'où $[\alpha]_D = +15°45$.

On ne trouve pas toujours des acides assez peu colorés pour des observations de ce genre. Cette détermination a été faite avec l'acide brut, provenant de l'action de la potasse alcoolique, qui contient de 3 à 5 pour 100 d'acide cristallisé insoluble dans le sulfure de carbone. Cet acide, quoique possédant le pouvoir rotatoire, est en trop petite quantité pour modifier les résultats.

mence à se décomposer à 250 degrés en donnant de l'eau, des carbures huileux et un acide visqueux, plus lourd que l'eau, qui se détruit par de nouvelles distillations; il reste beaucoup de charbon dans la cornue. Je n'ai pas observé de produits cristallisés. Les liquides rectifiés se scindent en deux parties : l'une bouillant vers 215 degrés, l'autre vers 260 degrés; on ne les a obtenus qu'en petite quantité [1].

Chauffé quelques heures à 200 degrés avec dix fois son poids d'eau, l'acide camphique se transforme partiellement; on constate une légère pression à l'ouverture des tubes; le produit obtenu a une densité de très-peu supérieure à celle de l'eau : c'est un liquide visqueux qui ne se dissout plus entièrement dans les alcalis étendus et possède une odeur colophénique très marquée. Une chauffe prolongée, à 100 degrés, avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique paraît de même le détruire complétement, en donnant aussi des produits non acides.

L'hydrogénation ne le transforme pas en acide campholique, bien qu'il n'en diffère que par H^2. L'oxydation par le permanganate de potasse donne de l'acide camphorique et d'autres acides; l'oxydation dans des conditions différentes, en présence de l'air et d'un excès de potasse, donnerait l'acide insoluble dans le sulfure de carbone dont j'ai parlé plus haut.

Camphates.

Les camphates de plomb, de zinc, d'argent et de cuivre sont à peu près insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et un grand nombre de liquides (benzine, etc.), de même que les camphates alcalins. Les deux premiers fondent au-dessous de 100 degrés en donnant, après refroi-

---

[1] Le premier a donné à l'analyse C = 85,2, H = 12,7, chiffres qui se rapprochent de $C^{28}H^{24}$, mais il renferme encore des produits oxygénés; je n'ai pu l'étudier davantage.

dissement, une masse résineuse et cassante. J'ai étudié spécialement le sel de cuivre.

On le prépare en ajoutant à du camphate de soude, en solution aussi neutre que possible, une solution de sulfate de cuivre. Il se forme un précipité volumineux qui, bien lavé à l'eau froide et desséché, a la composition d'un sel neutre :

1,104 de ce sel desséché à 140 degrés et ne variant plus de poids a donné 0,213 d'oxyde de cuivre :

	Calculé $C^{20}H^{15}CuO^4$.	Trouvé.
Cuivre	15,95	15,40

C'est une poudre d'un vert bleuâtre, inaltérable à 140 degrés. Plus haut (à une température qui n'a pas été déterminée), elle fond en un liquide noir qui ensuite se décompose.

Le camphate de cuivre est soluble en partie dans l'alcool concentré, la benzine, l'éther, le chloroforme, etc. La solution alcoolique est d'un très-beau vert ; abandonnée à elle-même, elle ne tarde pas à se séparer en deux couches : la supérieure, incolore, n'est que de l'alcool aqueux (contenant quelquefois une trace d'acide camphique) ; l'inférieure, d'un vert très-foncé, presque noir, devient bientôt visqueuse et l'alcool étant complétement évaporé laisse, sous forme de vernis, une matière cassante, facile à réduire en poudre et plus verte que le sel primitif. C'est un sel acide qui répond à la formule $C^{20}H^{16}O^4, 2C^{20}H^{15}CuO^4$. En effet :

0,948 de sel desséché à 140 degrés ont donné 0,135 d'oxyde de cuivre, d'où

	Calculé.	Trouvé.
Cuivre	11,21	11,37

La composition de ce sel rend compte de la solubilité incomplète du camphate neutre dans les divers dissolvants :

le sel neutre, en effet, traité à plusieurs reprises par l'alcool, laisse un résidu assez abondant et l'alcool ne se colore plus. Il y a donc dédoublement en un sel acide et en un produit insoluble (sans doute un sel basique) que je n'ai pas examiné ([1]).

§ 2. — Acide oxycamphique ([2]).

Je donne ce nom à un acide que j'ai rencontré dans les produits d'oxydation de l'acide camphique, auquel d'ailleurs il ressemble beaucoup, tout en étant plus liquide, incolore et transparent. Il est aussi sensiblement plus soluble dans l'eau. L'oxydation le transforme en acide camphorique et autres produits.

Son analyse répond sensiblement à la formule $C^{20}H^{16}O^{6}$ ([3]), bien que le carbone soit un peu faible, ce que la difficulté de purifier ce corps, et surtout de le dessécher, explique suffisamment. L'existence de cet intermédiaire entre l'acide camphique et l'acide camphorique n'est pas douteuse; il paraît se produire aussi dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide camphique et dans d'autres réactions encore mal étudiées.

Les oxycamphates métalliques sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, etc., propriété qui paraît être commune à tous les sels de cette série.

([1]) Les sels voisins des camphates, notamment les camphorates, fournissent de nombreux exemples de ces sels doubles à formule compliquée, ainsi que j'ai eu occasion de m'en assurer. Toutefois ce camphate s'obtient plus facilement lorsqu'on traite par l'alcool un camphate de cuivre à excès de base.

([2]) M. Wheeler (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 1046, a signalé un acide $C^{20}H^{16}O^{6}$ provenant de l'oxydation indirecte de l'essence de térébenthine, sans indiquer ses propriétés.

([3]) 0,569 de matière ont donné

$$1,332\,CO^2 \text{ et } 0,446\,HO, \quad \text{d'où} \quad C = 63,85, \quad H = 8,7;$$

l'acide camphique $C^{20}H^{16}O^{4}$ exigerait $C = 71,4$, $H = 9,5$; l'acide oxycamphique $C = 65,2$, $H = 8,7$.

§ 3. — Action de l'oxygène sur le camphre sodé [1].

La solution de camphre sodé, maintenue chaude au contact de l'air, noircit rapidement en absorbant de l'oxygène et donnant divers produits d'oxydation. La même réaction a lieu à la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement. On conçoit d'ailleurs que la durée de l'absorption varie avec les quantités mises en présence [2]. Pour faire entrer en réaction des quantités d'oxygène un peu considérables, on fait passer simplement un courant d'air sec dans du camphre sodé en solution dans un carbure (xylène bouillant à 125-130 degrés). Le mélange est maintenu en légère ébullition. L'opération étant terminée, on distille la majeure partie du carbure et l'on reprend par l'eau. Il s'est formé en même temps que l'acide camphique

---

[1] Le camphre sodé brut étant toujours mélangé à du camphol sodé et à du camphre, cette expression ne désigne ici que le composé $C^{20}H^{15}NaO^{2}$, seul corps qui entre en réaction.

[2] L'absorption a été constatée de la façon suivante :

Dans un tube fort on introduit 15 grammes de camphre, un fragment de sodium et de la benzine en quantité suffisante; le tube est ensuite scellé en ménageant à l'extrémité deux ou trois étranglements et renflements successifs. On chauffe au bain-marie pour dissoudre le sodium. La dissolution étant achevée et le tube refroidi, on l'ouvre et on le remplit d'oxygène au moyen d'un tube effilé allant jusqu'à la surface du liquide; on scelle ensuite sur un étranglement, etc.

Deux tubes ainsi préparés ont été l'un maintenu à la température ordinaire, l'autre chauffé cinq heures à 100 degrés. On les ouvre ensuite sur la cuve à mercure, etc.

1. *Tube chauffé à* 100 *degrés.* — Son contenu a bruni fortement. L'absorption est presque complète, il reste 6^{cc} d'azote et une trace d'oxygène. Oxygène absorbé : 27^{cc}.

2. *Tube laissé trois jours à la température ordinaire et agité de temps en temps.* — La liqueur est beaucoup moins colorée que précédemment. Résidu gazeux insignifiant, qui n'a pas été analysé; oxygène absorbé : 38^{cc}.

Un tube a été fermé dans les mêmes conditions, contenant une solution de camphre dans la potasse alcoolique. Il n'y a pas eu trace d'oxygène absorbé après quinze jours à la température ordinaire.

de l'acide camphorique, et une résine. En précipitant par un acide la solution alcaline de ces trois corps, la résine se sépare la première, retenant (s'il est peu abondant) la majeure partie de l'acide camphorique; on a ensuite l'acide camphique, et il reste un peu d'acide camphorique dans les eaux mères [1]. La séparation de ces trois corps est assez pénible; j'ai préféré, soit faire passer une grande quantité d'air, on obtient alors surtout de l'acide camphorique, soit l'employer en quantité insuffisante, auquel cas l'acide camphique et la résine sont à peu près les seuls produits avec une trace d'acide camphorique.

1° *Acide camphique.*

On dissout 100 grammes de camphre dans 300 grammes de carbure, et l'on y ajoute peu à peu 12 grammes de sodium. La solution étant effectuée, on maintient en légère ébullition et l'on fait passer lentement 20 à 25 litres d'air sec, passage qui a duré une dizaine d'heures. On a ensuite distillé la majeure partie du carbure, repris par l'eau, etc., concentré la liqueur aqueuse au bain-marie, et neutralisé avec précaution par l'acide sulfurique étendu. En continuant à ajouter de l'acide, il se sépare d'abord une résine solide, puis un mélange d'acide camphique et de résine, et enfin l'acide camphique à peu près pur.

La résine est solide, cassante, fusible au-dessous de

---

(1) La formation d'acide campholique a été observée dans des conditions analogues par M. Malin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 201) et depuis par M. Kachler (*Deutsche Chemische Gesell.*, t. V, p. 165), mais elle exige une ébullition prolongée de deux cent cinquante heures pour qu'on l'obtienne en quantité notable; aussi ne l'ai-je pas observée dans mes expériences, qui n'avaient qu'une durée de quelques heures. L'acide campholique ne se forme donc pas par l'oxydation du camphol sodé, comme l'ont pensé quelques chimistes; on verra d'ailleurs plus loin comment il se produit en dehors de l'action de l'oxygène.

100 degrés. Vers 250 degrés, elle se décompose en donnant des produits colophéniques; on aperçoit en même temps sur le col de la cornue des cristaux d'acide camphorique anhydre.

La dernière partie d'acide camphique a été redissoute dans une quantité de potasse aussi faible que possible : la majeure partie de la résine encore retenue reste indissoute; on reprécipite encore par un acide, etc., etc. L'acide ainsi purifié présente toutes les propriétés de l'acide camphique ordinaire.

C'est de même un corps visqueux, plus ou moins coloré, plus lourd que l'eau dans laquelle il est à peu près insoluble, soluble dans l'alcool, etc. Le sel de soude, rigoureusement neutre, précipite de même le sulfate de cuivre. Le précipité, bien lavé à l'eau froide et desséché à 120 degrés, a la composition du camphate de cuivre :

0,5605 de sel, desséché à 120 degrés et ne variant plus de poids, ont donné 0,1085 d'oxyde de cuivre.

	Calculé $C^{20}H^{15}CuO^4$.	Trouvé.
Cuivre............	15,95	15,45

Ce sel de cuivre se dissout partiellement dans l'alcool, la benzine, etc., toutes propriétés qui sont celles du camphate ordinaire. On peut donc admettre la complète identité des deux acides.

On obtient avec les proportions précédentes 5 grammes environ d'acide pur : il en reste au moins autant, mélangé à la résine; il ne s'est formé qu'une fraction de gramme d'acide camphorique.

2° *Acide camphorique.*

L'expérience a été faite exactement comme pour l'acide camphique, mais en faisant passer rapidement dans la liqueur, maintenue en vive ébullition, une beaucoup plus

grande quantité d'air, 40 à 50 litres, et même plus, pour 100 grammes de camphre. La précipitation par un acide étendu a donné 25 grammes environ d'un produit presque solide, dont les dernières portions précipitées avaient cependant la consistance de l'acide camphique. Le tout est introduit dans une petite cornue qu'on chauffe doucement au bain d'huile; vers 225 degrés, il commence à passer une huile renfermant quelques cristaux dont la proportion augmente à 250 degrés; on maintient à 275 degrés, jusqu'à ce que la décomposition soit achevée.

Il reste dans la cornue une matière visqueuse, très-colorée, entièrement soluble dans l'alcool; on s'est assuré qu'elle ne renferme rien de cristallisé. L'huile visqueuse d'où se sont séparés les cristaux en retient encore en solution; distillée à plusieurs reprises, elle devient plus fluide et laisse déposer les dernières traces de matière cristallisée.

Le produit ainsi obtenu a été purifié par une seule cristallisation dans l'alcool bouillant, et analysé. Il est encore légèrement coloré.

Matière...........	0,191
Acide carbonique...	0,4565
Eau...............	0,141

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé $C^{20}H^{14}O^{6}$.
C.....	65,22	65,9
H.....	8,2	7,7
O.....	26,58	26,4

C'est donc de l'acide camphorique anhydre mêlé d'une trace de produits étrangers. Ce produit fond, en effet, à 213-215 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en longues aiguilles; insoluble dans les alcalis à froid, il s'y dissout lentement à chaud (il reste une

trace de matière résineuse qui abaissait le point de fusion): en précipitant cette solution par l'acide nitrique, on obtient un acide fondant à 183 degrés (acide camphorique ordinaire), donnant par la chaleur de l'eau et un sublimé cristallin qui, repris par l'alcool bouillant, s'en sépare en longues aiguilles d'acide anhydre. L'ensemble de ces réactions et de ces propriétés caractérise l'acide camphorique.

Je n'ai pas noté exactement le rendement, mais on peut, avec 100 grammes de camphre, obtenir plusieurs grammes d'acide camphorique.

§ 4. — Oxydation de l'acide camphique.

La transformation de cet acide en acide camphorique ne réussit point en employant des oxydants énergiques, tels que l'acide nitrique; cependant la formation, simultanée ou successive, des acides camphique et camphorique dans les réactions précédentes empêchait de considérer cette transformation comme impossible.

J'ai réussi, en effet, à obtenir l'acide camphorique en employant le permanganate de potasse et l'acide camphique en solution neutre ou légèrement alcaline; mais la transformation en acide camphorique n'étant pas intégrale, on pourrait l'attribuer à de petites quantités d'acide campholique qui donne, comme on sait, de l'acide camphorique par oxydation. Bien que la présence de l'acide campholique dans l'acide camphique n'ait été positivement reconnue par aucun observateur, je me suis assuré de son absence dans les produits que j'ai employés, soit en détruisant l'acide camphique par distillation sèche, soit en distillant avec de la vapeur d'eau, précaution qui suffirait à l'éliminer; mais, quoique cette expérience ait été faite sur un échantillon considérable, je n'ai pas obtenu trace d'acide campholique. Cependant, pour plus de sûreté, l'oxydation complète a été faite en plusieurs fois, et les

produits examinés séparément : tous renferment de l'acide camphorique, et d'ailleurs en trop forte proportion pour qu'il puisse être attribué à des traces d'acide campholique, traces qui ne pourraient être que très-faibles, puisque les recherches directes ne le décèlent pas.

Suivant les proportions employées, on obtient l'acide camphorique seul ou mêlé d'acide oxycamphique : en ajoutant à l'acide camphique, en solution légèrement alcaline, un peu plus de deux fois son poids de permanganate (soit 25 et 60 grammes), l'oxydation sera totale; avec 30 grammes de permanganate, on trouvera en même temps les deux acides $C^{20}H^{16}O^{6}$ et $C^{20}H^{16}O^{8}$. Je me suis assuré que l'acide oxycamphique purifié donne aussi avec le permanganate de l'acide camphorique.

L'oxydation est très-rapide à 50-60 degrés; elle est plus lente à froid et exige même plusieurs jours si les solutions sont neutres et très-étendues; il semble qu'on obtient dans ces dernières conditions plus d'acide camphorique. Quoi qu'il en soit, l'opération étant terminée, on filtre, on concentre s'il est nécessaire, et l'on ajoute un excès d'acide nitrique étendu. S'il ne se précipite rien, il suffit de traiter par l'éther; s'il se précipite de l'acide oxycamphique, on décante la partie surnageante, on lave l'acide à l'eau froide, et, toutes les eaux de lavage étant réunies à la liqueur primitive, on traite par l'éther. Il reste, après évaporation de l'éther, une liqueur visqueuse dans laquelle nagent de longues aiguilles entrelacées et à la surface de petits cristaux courts et opaques.

Le procédé le plus simple pour retirer l'acide camphorique de ce mélange consiste à introduire le tout (en dissolvant au besoin dans un peu d'alcool) dans une très-petite cornue tubulée. On chauffe ensuite avec précaution au bain d'huile jusque vers 260 degrés. Le col de la cornue se remplit bientôt de cristaux à peu près exempts de liquide, si la sublimation a été bien conduite. On coupe la cornue,

on lave les cristaux avec une solution alcaline pour enlever les acides étrangers; enfin on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Il se sépare par refroidissement de longues aiguilles fondant à 218-220 degrés et qui ont donné à l'analyse :

Matière..................	0,240
Acide carbonique.........	0,5773
Eau......................	0,171

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé $C^{20}H^{14}O^{6}$.
C..........	65,6	65,93
H.........	7,56	7,69

C'est donc bien de l'acide camphorique anhydre, dont j'ai vérifié d'ailleurs toutes les propriétés : point de fusion, faible solubilité dans l'alcool froid, cristallisation en longues aiguilles ; insoluble dans les alcalis à froid, il s'y dissout lentement à chaud : l'acide nitrique précipite de cette solution un produit cristallisé, un peu soluble dans l'eau, fondant à 182 degrés (c'est l'acide camphorique ordinaire), et qui, sublimé dans un tube et repris par l'alcool, reproduit les aiguilles d'acide camphorique anhydre.

J'ai employé aussi pour la recherche de l'acide camphorique un autre procédé, trop compliqué pour le décrire ici et qui m'a donné les mêmes résultats. On séparerait probablement l'acide camphorique d'une façon beaucoup plus complète en mettant à profit son insolubilité dans le sulfure de carbone. La méthode employée, quoique très-défectueuse, donne cependant près de 1 gramme d'acide camphorique pur pour 25 grammes d'acide camphique.

C'est dire qu'il se forme d'autres produits dans la réaction : j'ai reconnu, en effet, la présence d'un peu d'acide acétique et d'un autre acide cristallisé fondant à 175 degrés, sublimable avant la fusion, cristallisant dans l'alcool en aiguilles groupées concentriquement : c'est lui qui forme

ces longues aiguilles après évaporation de l'éther. C'est peut-être de l'acide toluique, mais il est trop peu abondant pour pouvoir être analysé.

Ainsi se trouve démontrée la transformation directe de l'acide camphique en acide camphorique ; elle prouve une fois de plus qu'on ne doit employer que des agents peu énergiques et des réactions ménagées pour étudier la constitution des composés organiques. L'acide camphique se transforme assez régulièrement en acide oxycamphique ; c'est dans l'oxydation de ce dernier que la molécule même serait attaquée et donnerait des produits moins riches en carbone, en même temps que l'acide camphorique par oxydation directe ; on sait, d'un autre côté, que l'acide camphorique est aisément oxydable. Il y a là, comme dans l'oxydation de beaucoup d'autres corps, une question de vitesse de réaction qui rend compte des résultats différents, suivant le réactif employé.

Cette réaction et les précédentes fixent d'une façon définitive la formule qu'on doit attribuer à l'acide camphique et confirment, en s'ajoutant aux preuves accumulées par M. Berthelot, la fonction aldéhydique du camphre.

§ 5. — Acide phoronique.

C'est le nom que je donnerai à l'acide cristallisé que contient l'acide camphique brut, dans la proportion de 3 à 5 pour 100. On l'en extrait en le traitant par le sulfure de carbone, dans lequel le nouvel acide est totalement insoluble, et reprenant par l'alcool. La solution alcoolique, décolorée par le noir animal, l'abandonne par évaporation spontanée sous forme de lames ou de tables épaisses.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I.	Matière	0,189
	Acide carbonique	0,479
	Eau	0,1733

II.	Matière	0,2865
	Acide carbonique	0,7265
	Eau	0,2585

ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	Calculé $C^{18}H^{16}O^{4}$.
C	69,13	69,16	69,23
H	10,18	10,02	10,25

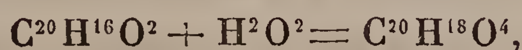
soit la formule $C^{18}H^{16}O^{4}$, différant par C^{2} de celle de l'acide camphique.

Le nom que je propose pour cet acide fait voir la relation de composition, sinon de constitution, avec la phorone



$$C^{18}H^{14}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{16}O^{4},$$

relation qui est précisément la même que celle de l'acide campholique et du camphre



$$C^{20}H^{16}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{4},$$

et qui se retrouve en comparant l'acide phoronique au camphrène. On peut le rapprocher aussi de l'acide sulfocamphorique, ou plutôt de l'acide $C^{18}H^{16}O^{6}$ qui y est supposé contenu, et de l'acide camphoronique $C^{18}H^{12}O^{10}$, produit de l'oxydation de l'acide camphorique.

Ce nouvel acide fond à 168-169 degrés et se solidifie un peu plus bas. A plus haute température, il entre en ébullition et paraît distiller sans altération. Il est à peu près insoluble dans l'eau même bouillante, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans le sulfure de carbone. Le brome donne avec lui des produits visqueux, l'acide nitrique l'attaque vivement à chaud, etc. Ses sels sont solubles dans l'alcool; aussi remarque-t-on souvent, lorsqu'on prépare de l'acide camphique, une séparation de produit cristallisé lors de l'évaporation de la solution alcoolique de

camphate de soude brut. La plupart de ses sels métalliques sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, notamment celui de cuivre.

Il possède le pouvoir rotatoire à droite $[\alpha]_D = + 23^\circ$ (¹). Cet acide a pris sans doute naissance aux dépens de l'acide camphique, en présence de l'air et d'un excès de potasse, suivant la réaction



$$C^{20}H^{16}O^4 + O^4 = C^{18}H^{16}O^4 + C^2O^4,$$

réaction que confirmeraient les expériences suivantes.

De l'acide camphique parfaitement pur, et exempt surtout de matière insoluble dans le sulfure de carbone, a été dissous dans la potasse alcoolique et la solution chauffée en tube scellé à 180 degrés pendant une dizaine d'heures. En traitant par le sulfure de carbone l'acide camphique reprécipité, il reste une poudre insoluble : recristallisée dans l'alcool, elle présente la forme de l'acide phoronique et son point de fusion ; il n'y a pas de doute sur l'identité des deux matières et si je fais quelques réserves ce n'est que parce que la quantité obtenue a été excessivement faible.

D'autre part, une solution fortement alcaline d'acide camphique (l'expérience n'a été faite que sur les solutions aqueuses) absorbe l'oxygène lorsqu'on la chauffe longtemps en tube scellé à 100 degrés, et sans qu'il y ait formation d'acide camphorique (²). L'absorption est continue et peut être considérable ; ainsi 1 gramme (environ) d'acide camphique en solution fortement alcaline a absorbé successivement 17, 19, 28^{cc}, ... d'oxygène, la durée de la chauffe

---

(¹) Données de l'observation. — Dissolvant, alcool à 95 degrés :

$$p = 1,\quad v = 20{,}9,\quad l = 2,\quad t = 22,\quad \alpha_D = 2^\circ 12',\quad \text{d'où}\quad [\alpha]_D = +23^\circ.$$

(²) Je n'ai pas constaté sa formation dans ces conditions, mais je suis loin de la considérer comme impossible ; il peut se former aussi de l'acide oxycamphique.

ayant varié de neuf à quarante-huit heures à 100 degrés. Au contraire, il n'y a pas absorption notable lorsqu'on emploie du camphate de soude rigoureusement neutre.

Ces expériences rendent très-probable l'équation précédente, ayant été faites dans les conditions mêmes où l'acide phoronique prend naissance.

§ 6. — Acides camphoronique, camphorique et camphorique anhydre.

L'acide camphoronique $C^{18}H^{12}O^{10}$ a été découvert par M. Kachler dans les eaux mères de la préparation de l'acide camphorique. Je l'ai préparé, soit en neutralisant ces résidus par l'ammoniaque, précipitant par l'acétate de plomb, puis décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, soit en suivant la méthode de M. Kachler légèrement modifiée. L'acide obtenu dévie fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière $[\alpha]_D = -18°42'$; cette valeur (¹) paraît diminuer un peu avec la dilution.

Cet acide et l'acide phoronique offrent le seul exemple connu jusqu'à présent de pouvoir rotatoire persistant dans un dérivé d'oxydation dont la formule contient moins de carbone que ses générateurs; je dis le seul, l'acide camphoronique pouvant être dérivé régulièrement de l'acide phoronique, suivant l'équation



$$C^{18}H^{16}O^{4} + O^{10} = C^{18}H^{12}O^{10} + 2H^{2}O^{2}.$$

L'acide sulfocamphorique, que sa composition rattache à ces deux acides, ne possède pas le pouvoir rotatoire.

En même temps que cet acide, les eaux mères retiennent une notable quantité d'acide camphorique. Il suffit pour l'en retirer, après séparation du camphoronate de

---

(¹) Données de l'observation. — Solution aqueuse :

$p = 2{,}955$, $v = 27{,}3$, $l = 2$, $\alpha_D = -4°3'$, d'où $[\alpha]_D = -18°42'$.

baryte, d'y ajouter un acide pour remettre l'acide camphorique en liberté et de traiter par l'éther. L'éther étant évaporé, il reste un sirop dans lequel l'acide camphorique ne tarde pas à cristalliser. Le pouvoir rotatoire de cet acide est de $44^\circ 30'$, soit à peu près le même que celui de l'acide camphorique qui a cristallisé d'abord : ce chiffre ne s'élève guère par recristallisation, au contraire la transformation en acide camphorique anhydre et la régénération l'élève à $[\alpha]_D = +48^\circ 12'$, valeur qui représente le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique absolument pur.

L'acide camphorique anhydre a été donné par divers observateurs comme ne possédant pas le pouvoir rotatoire; le fait était d'autant plus étonnant que ce corps inactif régénérait l'acide camphorique ordinaire. L'acide camphorique anhydre étant très-peu soluble dans les divers dissolvants, c'est à cette cause sans doute que la faible déviation [1] qu'il exerce sur la lumière polarisée, $[\alpha] = -7^\circ 7'$, doit d'avoir passé inaperçue.

Ce corps se dépose de ses solutions bouillantes en longues aiguilles indéterminables. En abandonnant sa solution dans l'alcool, ou mieux dans la benzine, à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux assez épais et courts appartenant au système orthorhombique. Ce sont des prismes de $120^\circ 25'$, avec les faces m généralement très-développées et les modifications g^1, h^1, $h^{\frac{3}{2}}$, e^1 et a^2. Quelques cristaux présentent en outre une facette excessivement petite, qui paraît être une modification sur l'arête

---

[1] Données de l'observation. — Dissolvant, benzine cristallisable :

$p = 0,7705$, $v = 28,85$, $l = 2$, $\alpha_D = -0^\circ 23'$, d'où $[\alpha]_D = -7^\circ 7'$.

C'est dans la benzine que l'acide camphorique anhydre est de beaucoup le plus soluble. D'après des essais rapides que j'ai faits à ce sujet, une partie se dissout à 14 degrés dans 17 de benzine cristallisable, 68 d'éther et 123 seulement d'alcool à 95 degrés C.

b et dont les incidences n'ont pas été mesurées. Voici les principales mesures que j'aie effectuées :

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
mm........	»	120.25
mh^1........	150.13	150.19
mg^1........	119.47	119.48
$h^1 h^{\frac{3}{2}}$.......	159. 7	159
$mh^{\frac{3}{2}}$	129.19	129.13
$e^1 e^1$........	»	119.17
$g^1 e^1$........	120.21	120. 2
$a^2 a^2$........	125.49	125.56
$a^2 h^1$........	117. 5	116. 7
$e^1 m$........	104.33	103.59
$a^2 m$........	113.16	112.22
$e^1 a^2$........	140.12	140.15

CHAPITRE DEUXIÈME.

ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LE CAMPHRE.

Gerhardt a montré, il y a longtemps, que le chlorure de zinc a sur le camphre la même action que l'acide phosphorique, c'est-à-dire le transforme en cymène. MM. Fittig, Koebrich et Jilke (¹) ont, depuis, obtenu dans cette réaction non-seulement le cymène, mais les carbures inférieurs : mésitylène, xylène et toluène. Suivant ces auteurs, il se produirait aussi un carbure $C^{22}H^{16}$, le laurène, dont la formation serait complémentaire de celle d'un carbure inférieur.

On se rappellera que M. Wurtz (²) avait de même trouvé, en faisant réagir le chlorure de zinc sur l'alcool amylique,

---

(¹) FITTIG, KOEBRICH et JILKE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 127; et FITTIG, *Zeitschrift fur Chemie*, t. IV, p. 582.

(²) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. II, et *Bulletin de la Société chimique*, p. 300 et 463; 1863.

des carbures supérieurs à l'amylène : hexylène, heptylène, etc., mais il avait paru bien établi, à la suite des observations de M. Berthelot ([1]), que la présence de ces carbures était due à des traces d'alcools supérieurs, hexylique, heptylique, etc., dans l'alcool amylique employé, alcools que la distillation fractionnée ne réussit pas à séparer complétement. Une explication de ce genre ne peut être invoquée pour la formation du laurène; mais, bien que la réaction qui doit lui donner naissance ne soit pas impossible à la rigueur, on pouvait cependant garder quelques doutes sur son existence même et le considérer comme un isomère du cymène. L'analyse seule, en effet, ne peut rien prouver pour d'aussi petites différences et, d'autre part, la formation d'un acide $C^{18}H^{10}O^{4}$ (acide lauroxylique de M. Fittig) s'explique aussi bien avec la formule $C^{20}H^{14}$.

L'étude de ce carbure nécessitait donc de nouvelles recherches; elles ont porté exclusivement sur les carbures supérieurs au cymène et inférieurs au toluène; la présence de la benzine dans ces derniers produits n'ayant pas encore été définitivement prouvée, j'ai recherché aussi s'il se formait des composés gazeux. C'est dans cet ordre que ces recherches vont être présentées, mais il ne sera pas inutile auparavant de donner quelques détails sur le procédé opératoire. Le produit de la première action du chlorure de zinc sur le camphre était distillé en mettant à part ce qui passait au-dessous de 190 degrés; le reste était soumis a une nouvelle action en le faisant arriver goutte à goutte sur du chlorure de zinc fondu dans une cornue tubulée; on redistillait en séparant les produits comme précédemment et reprenant encore l'action du chlorure, etc. Ces opérations ayant été répétées trois à quatre fois, le produit total, renfermant encore beaucoup de camphre, a été dis-

([1]) Berthelot, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1242, et surtout même Recueil, t. XLVII, p. 430.

tillé en mettant de côté tout ce qui bout jusqu'à 165 degrés, le reste a été traité par une lessive de soude pour enlever les phénols, puis bouilli sur du sodium. On fractionne à plusieurs reprises, en remettant sur le sodium les produits supérieurs, et s'assurant de temps en temps, à l'aide du polarimètre, s'il reste du camphre dans la liqueur; il est difficile, même en répétant l'action du sodium, d'obtenir un produit absolument inactif; car, lorsque le liquide est très-pauvre en camphre, le sodium ne s'attaque plus que très-lentement. Quant à la distillation fractionnée, j'ai pu constater, grâce à l'emploi du polarimètre, qu'elle est impuissante à séparer entièrement le cymène du camphre, bien que la différence des points d'ébullition soit de près de 30 degrés.

§ 1. — Produits supérieurs au cymène.

La partie bouillant au-dessus du cymène renferme deux carbures différents et d'une séparation facile, l'un bouillant à 336 degrés, l'autre à 195 degrés environ.

Le premier se trouve dans les résidus de l'action du sodium sur le cymène brut. On doit éviter de le séparer par distillation, le mélange de camphre et camphol sodés se décomposant lui-même à haute température; je chauffais seulement avec précaution jusqu'à 275 degrés pour chasser le cymène et les carbures inférieurs à 200 degrés. Aussitôt cette température atteinte, la matière liquide était versée dans une capsule et, une fois refroidie, décomposée par l'eau. Il surnage une couche huileuse au sein de laquelle le camphre et le bornéol ne tardent pas à cristalliser; on les sépare par filtration ou à la trompe, et l'on soumet le carbure à la distillation. L'ébullition commence à 200 degrés; il passe, jusqu'à 250 degrés, beaucoup de matière camphrée; on sépare ensuite quelques gouttes de 250 à 300 degrés, et la majeure partie bout de

300 à 345 degrés. Il reste dans la cornue une matière noirâtre, solide, en petite quantité.

Le produit bouillant de 300 à 345 degrés a été refractionné, puis distillé à plusieurs reprises sur du sodium. J'en ai séparé finalement un carbure bouillant vers 335 degrés ; la détermination du point d'ébullition étant toujours délicate à ces hautes températures et avec de petites quantités de matière, je ne donne ce chiffre que comme approché.

Le corps obtenu est un liquide huileux (mais beaucoup plus mobile que le colophène), plus léger que l'eau, plus ou moins coloré, à faible odeur de menthe tout à fait particulière. Refroidi fortement, il devient très-visqueux et, à quelques degrés au-dessous de zéro, il se solidifie tout à fait. Son analyse n'a pas donné des résultats très-satisfaisants, la petite quantité que j'en possédais n'ayant pas permis une purification complète : il contient sans doute encore une trace de matière oxygénée qui abaisse la teneur en carbone.

Quoi qu'il en soit, la formule $C^{40}H^{28}$, qui fait de ce corps un dicymène, ressort assez clairement des analyses suivantes :

I.	Matière............	0,300
	Acide carbonique......	0,969
	Eau..................	0,282
II.	Matière.............	0,2785
	Acide carbonique......	0,9035
	Eau..................	0,2615
III.	Matière..............	0,272
	Acide carbonique......	0,882
	Eau..................	0,264

soit, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé
	I.	II.	III.	($C^{40}H^{28}$).
C...........	88,09	88,47	88,44	89,56
H..........	10,44	10,44	10,78	10,44

Ces chiffres excluent évidemment le colophène, dont ce carbure diffère d'ailleurs par l'ensemble de ses caractères, mais il ne serait pas étonnant qu'il y eût là un mélange de plusieurs carbures polymérisés, parmi lesquels le dicymène $C^{40}H^{28}$ serait de beaucoup le plus abondant, puisque, d'une part, c'est de sa composition que les analyses se rapprochent davantage, et que, de l'autre, le cymène qui lui donne naissance est le produit principal de la réaction.

Carbure bouillant vers 195 *degrés.*

C'est le laurène de M. Fittig (M. Fittig indique 188 degrés). Pour le séparer, on traite à plusieurs reprises par le sodium le produit brut bouillant de 165 à 200 degrés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'attaque sensible. Une série de fractionnements en sépare alors le cymène bouillant de 173 à 177 degrés, c'est le produit principal, et une fraction bouillant de 189 à 200 degrés, qui, rectifiée, passe presque entièrement à 194-196 degrés.

L'étude des propriétés de ce dernier corps et de ses dérivés montre que c'est bien un isomère du cymène; la formule $C^{20}H^{14}$ ressort en effet tant des analyses des sels d'un dérivé sulfoconjugué que de celles d'un composé bromé très-bien cristallisé et caractéristique.

Dérivé sulfoconjugué. — Le carbure est traité par deux fois son poids d'acide sulfurique fumant. La liqueur étendue d'eau (il se sépare une fort petite quantité de carbure sans doute saturé qui n'a pas été examiné), neutralisée par le carbonate de baryte et concentrée au bain-marie, donne un sel en chou-fleur, ou plutôt en paillettes cristallines, d'aspect assez différent de celui du sulfocyménate ordinaire.

La baryte a été dosée après dessiccation à 100 degrés :

Matière	0,684
Sulfate de baryte	0,2815

ce qui donne en baryte, pour 100 parties :

Trouvé.	Calculé $C^{20}H^{13}BaS^2O^6$.	Calculé $C^{22}H^{15}Ba^6O^6$.
27,05	27,17	25,88

C'est donc à la formule $C^{20}H^{14}$ que doit se rapporter ce dérivé, qui se distingue d'ailleurs du sulfocyménate ordinaire par son eau de cristallisation et sa solubilité.

J'ai eu en effet :

Matière desséchée à l'air libre..	0,735
Après dessiccation à 100 degrés.	0,656
Soit eau............	0,079

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé $C^{20}H^{13}BaS^2O^6+4HO$.
Eau....	10,74	11,41

tandis que le sulfocyménate ordinaire répond à la formule $C^{20}H^{13}BaS^2O^6+3HO$ qui exige 8,75 pour 100 d'eau.

Si l'on rapporte la solubilité au sel anhydre, une partie de sulfocyménate ordinaire se dissout dans 44,94 parties d'eau à 16 degrés, tandis que ce nouveau sel n'en exige que 39,86 à la même température. La comparaison a été faite avec du sulfocyménate parfaitement pur, provenant du cymène qu'on obtient dans la préparation du térébène [1].

---

[1] Je devais ce sulfocyménate à l'obligeance de M. Riban.

Voici les éléments de ces déterminations :

Sulfocyménate ordinaire.

Poids de 10^cc^, solution saturée à 16 degrés.........	10,107
Poids après dessiccation à 100 degrés.............	0,220

Sel isomérique.

Poids de 10^cc^, solution saturée à 16 degrés........	10,135
Poids après dessiccation à 100 degrés............	0,2485

Les solubilités rapportées aux sels hydratés seraient, pour 1 partie, 35,33

Dérivé bromé. — Le carbure bouillant à 195 degrés s'attaque très-vivement lorsqu'on y ajoute du brome, et il se forme immédiatement des cristaux blancs qu'on sépare d'une trace de liquide et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ils s'en séparent par refroidissement sous forme d'aiguilles volumineuses, soyeuses et très-blanches, presque insolubles dans l'alcool froid, fondant à 201 degrés et se solidifiant à 200 degrés.

Ce composé a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	Matière................	0,150
	Bromure d'argent......	0,194
II.	Matière...............	0,4515
	Acide carbonique.......	0,6745
	Eau..................	0,176
	Matière...............	0,2995
	Bromure d'argent.......	0,3895

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé	
	I.	II.	$C^{20}H^{12}Br^2$.	$C^{22}H^{14}Br^2$.
C...	»	40,74	41,09	43,13
H...	»	4,33	4,11	4,58
Br...	55,03	55,33	54,80	52,29

C'est donc un dérivé bibromé d'un carbure de formule $C^{20}H^{14}$: traité par le brome, il donne un dérivé tribromé que je n'ai pu avoir complétement pur.

M. Fittig a obtenu avec son laurène un dérivé tribromé

---

et 41 parties d'eau. On peut comparer ce dernier chiffre à ceux de MM. Beilstein et Kuppfer (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 229); il indique, pour le sulfocyménate ordinaire, une solubilité un peu plus faible que celle qu'ils ont déduite de leurs expériences, mais la différence est moins forte que la différence même de leurs expériences pour des sulfocyménates qu'ils considèrent comme identiques. La solubilité légèrement plus faible, que j'ai constatée, tient peut-être à la plus grande pureté du produit, qui provenait d'un échantillon très-considérable purifié par un grand nombre de cristallisations.

$C^{22}H^{13}Br^3$ fondant à 125 degrés : sans nier l'existence de ce composé, je crois cependant qu'il doit être attribué au carbure précédent et avoir pour composition $C^{20}H^{11}Br^3$. Quoi qu'il en soit, je n'ai jamais rencontré entre 175 et 200 degrés que des carbures de formule $C^{20}H^{14}$, et il n'y a même rien autre, les phénols étant séparés, que le cymène ordinaire et ce nouvel isomère. Il est facile de s'en assurer en traitant par le brome les mélanges inséparables bouillant de 177 à 190 degrés, produits où se serait concentré le laurène s'il existait réellement dans la liqueur. En y ajoutant du brome, dans la proportion nécessaire pour former des dérivés bibromés, ces produits intermédiaires donnent des aiguilles du composé $C^{20}H^{12}Br^2$ (dont j'ai vérifié l'identité parfaite avec le produit déjà décrit) et en proportion d'autant plus forte que le point d'ébullition du mélange est plus élevé. Il reste un dérivé bromé liquide qui dépose encore avec le temps quelques cristaux de $C^{20}H^{12}Br^2$, mais dont je n'ai pas pu retirer de produit cristallisé en ajoutant la proportion de brome nécessaire pour former un dérivé tribromé : il ne contient donc pas le laurène de M. Fittig qui, dans ces conditions, donnerait des cristaux; il en a été de même de la petite quantité de liquide qui se forme lorsqu'on traite par le brome le produit pur bouillant à 195 degrés. Ce liquide est dans tous les cas un dérivé bromé du cymène ordinaire (cymène que les distillations fractionnées ne parviennent pas à séparer complétement de son isomère bouillant à 195 degrés) qui, comme on sait, ne donne pas avec le brome de dérivé cristallisé.

On sait, d'autre part, qu'en traitant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et de mésitylène monobromé, M. Jannash [1] a obtenu une tétraméthylbenzine liquide

[1] P. Jannash, *Deutsche chemische Gesellschafft*, t. VIII, p. 355.

bouillant vers 192 degrés : ce carbure, traité par le brome, lui a donné un dérivé dibromé $C^{20}H^{12}Br^2$, très-peu soluble dans l'acool froid, beaucoup plus soluble à chaud, cristallisant en aiguilles très-brillantes, fusibles à 199 degrés. Tous ces caractères, sauf de légères différences, sont ceux du carbure et du composé bibromé que j'ai décrits : l'identité n'est pas douteuse. Il se forme donc dans l'action du chlorure de zinc sur le camphre, en même temps que le cymène ordinaire (qui paraît être une méthylpropylbenzine), une tétraméthylbenzine, qui est due vraisemblablement à l'action de la chaleur ou du chlorure de zinc fondu sur le cymène naissant. Les exemples de ce genre ne sont pas rares en Chimie organique : c'est ainsi qu'au rouge sombre M. Berthelot a transformé l'éthylbenzine en diméthylbenzine. Si la transformation a lieu ici à beaucoup plus basse température, c'est que le corps transformé est à l'état naissant; en dehors de cette condition, il n'y a pas de transformation; j'ai constaté, en effet, que la chaleur de 350 degrés, même longtemps prolongée, ne modifie pas le cymène ordinaire, résultat que la chaleur rouge sombre produirait vraisemblablement.

M. Rommier [1] a signalé dans le goudron de houille deux cymènes bouillant l'un à 175 degrés, l'autre à 195 degrés, cymènes qui ne sont peut-être pas identiques aux précédents (du moins j'ai inutilement essayé, pour les carbures du camphre, le procédé de séparation de M. Rommier), mais paraissent formés dans des conditions analogues, c'est-à-dire par la transformation de celui dont le point d'ébullition est moins élevé.

---

[1] Rommier, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 434.

§ 2. — Produits inférieurs au toluène.

Ils commencent à bouillir vers 50 degrés. J'ai séparé par une série de fractionnements un produit brut bouillant de 50 à 120 degrés, dans lequel il a été facile de reconnaître la présence de la benzine en employant la méthode si sensible de M. Berthelot. Quelques gouttes, traitées convenablement, ont produit abondamment la coloration bleue par le chlorure de chaux. Je me suis borné à ce caractère, ce carbure étant trop peu abondant pour être isolé; la benzine, soupçonnée dans ces produits par M. Fittig, a d'ailleurs déjà été reconnue par M. Berthelot, dans l'action de la chaleur sur le camphre, et par M. Baubigny dans les produits de l'action de l'iode sur le même corps.

Elle existe ici mélangée non-seulement au toluène, mais au moins à deux autres produits dont l'un est oxygéné. J'ai extrait des premières parties un liquide bouillant vers 60 degrés et qui, d'après l'analyse, serait de l'hexylène encore très-impur. Le corps en possède, en effet, le point d'ébullition, l'odeur particulière et quelques propriétés.

La présence de l'hexylène est donc probable, et si je n'ai pu la mettre hors de doute, c'est que ces corps volatils et à point d'ébullition voisin ne se forment qu'en très-petite quantité.

§ 3. — Produits gazeux.

La recherche des gaz a été faite en laissant tomber goutte à goutte, sur du chlorure de zinc fondu dans une cornue tubulée, une solution concentrée de camphre dans du cymène. L'air de l'appareil avait été en majeure partie chassé par un courant d'acide carbonique qui a été continué pendant toute l'opération. Les gaz étaient recueillis sur la cuve à eau.

Il reste, après absorption de l'acide carbonique, un gaz encore mélangé d'air, brûlant avec une flamme bleu pâle, etc. On s'est assuré directement qu'il ne contient ni oxyde de carbone, ni gaz absorbable par le brome, et l'analyse eudiométrique ([1]) a prouvé que c'était du gaz des marais à peu près pur; sa formation serait complémentaire de celle d'un corps de formule $C^{18}H^{12}O^2$, formule qui est précisément celle d'un phénol. Toutefois, d'après M. Rommier ([2]), les phénols qu'on obtient dans l'action du chlorure de zinc sur le camphre sont presque exclusivement formés de phénol crésylique; le dédoublement serait donc un peu plus compliqué, tout en se rattachant à la production des phénols. Ces phénols, comme j'ai eu l'occasion de le constater, forment une fraction importante; ils peuvent s'élever jusqu'à un dixième, et même plus, du produit to-

---

([1]) Voici quelques-uns des résultats :

Volume du gaz	32,6	5,6
Après action du pyrogallate	27	

Ce gaz, privé d'oxygène, ne change pas de volume par l'action du chlorure de cuivre, ni par celle du brome.

Volume du gaz non privé d'oxygène		7,6	
»	après addition d'air	19,3	
»	après addition d'oxygène	22,1	2,8
»	après étincelle	19,3	
»	après absorption de CO^2	17,9	1,4
»	après absorption de l'oxygène	14,2	

d'où, en tenant compte des données précédentes,

v gaz carboné.	Contraction.	CO^2.	Oxygène employé.
1,34	2,8	1,4	2,85

Et la composition :

C^2H^4	17,63	100 vol.
Az	65,13	
O	17,23	

Plusieurs autres analyses ont donné les mêmes résultats.

([2]) Rommier, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 930.

tal et paraissent se former en quantité d'autant plus considérable que la température est plus élevée.

Comme dans ces conditions il se dépose presque toujours une petite quantité de charbon, la réaction doit, en définitive, être représentée par l'équation



$$C^{20}H^{16}O^{2} = C^{14}H^{8}O^{2} + 2C^{2}H^{4} + C^{2}.$$

J'espérais rencontrer l'éthylène et ses homologues supérieurs, dont la formation est complémentaire de celle du mésitylène (par doublement), du xylène, etc., mais leur absence concorde peut-être avec la présence de l'hexylène dans les produits liquides : il serait dû alors à une condensation



$$3C^{4}H^{4} = C^{12}H^{12} \quad \text{ou} \quad 2C^{6}H^{6} = C^{12}H^{12};$$

la présence de produits aussi élevés que l'hexylène ne peut d'ailleurs s'expliquer par aucune autre réaction simple.

Le chlorure de zinc peut donc décomposer le camphre de trois manières principales : 1° régulièrement, en donnant le cymène et les produits de sa modification dicymène et tétraméthylbenzine ; 2° en détruisant le groupement carboné : on obtient alors, par une réaction parallèle à la précédente, les homologues inférieurs du cymène (et probablement des carbures éthyléniques) ; 3° en détruisant le groupement carboné, mais d'une façon toute différente, ce qui donne des phénols et des carbures forméniques [1].

Enfin il ressort de ces recherches que la production, dans l'action du chlorure de zinc, de carbures plus riches en carbone que le corps générateur (sauf les carbures polymères) n'a pas été réalisée jusqu'à présent.

---

[1] Les proportions relatives des divers corps varient d'une expérience à une autre. On peut estimer approximativement : cymène, $\frac{7}{10}$; phénols, $\frac{1}{10}$; tétraméthylbenzine, $\frac{1}{25}$ ou un peu plus ; dicymène, $\frac{1}{50}$; les autres, réunis, ne formeraient pas $\frac{3}{20}$.

CHAPITRE TROISIÈME.

ACTION DES ALCALIS SUR LE CAMPHRE.

L'action des alcalis sur le camphre varie, comme on sait, avec les conditions : c'est ainsi qu'avec la potasse alcoolique on obtient le camphol et l'acide camphique et avec la potasse seule à haute température l'acide campholique.

Pour ce qui est de l'action de la potasse alcoolique, nous avons déjà étudié ce qui concerne le bornéol et l'acide camphique, mais ce ne sont pas les seuls produits : il se forme en même temps un liquide complexe qui les accompagne invariablement. Il suffit de changer les conditions pour avoir l'acide campholique, au lieu du liquide précédent; et la formation de ces deux corps, qui ne prennent pas naissance simultanément, a ce caractère commun de reposer sur la présence simultanée du camphre et du bornéol et sur la moindre stabilité de ce dernier.

Ces nouveaux faits expliquent et complètent ce que nous avons déjà exposé touchant le pouvoir rotatoire du bornéol ; la destruction d'une partie du bornéol, se faisant aux dépens du gauche instable, doit avoir pour conséquence naturelle l'élévation du pouvoir rotatoire de la partie inattaquée : c'est précisément ce que nous avons constaté.

§ 1. — Acide campholique.

J'ai observé sa formation lorsqu'on chauffe du camphre sodé brut à 280 degrés en tube scellé. La réaction a déjà lieu à 250 degrés et même plus bas, mais c'est à cette température qu'elle paraît le mieux s'effectuer.

On met dans un tube 20 grammes de camphre, 1,5 de sodium et de la benzine en quantité suffisante; le tube est ensuite scellé et chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète du sodium. On brise la pointe, on chasse la ben-

zine par distillation avec le concours du vide ; le tube est de nouveau scellé et chauffé à 280 degrés pendant vingt-quatre heures. On opère sur une douzaine de tubes simultanément. Dans ces conditions, la formation d'acide campholique est régulière et s'élève au moins à 10 pour 100 du camphre employé : on réussit moins bien en augmentant la proportion de sodium, la présence d'une forte proportion de camphre libre étant indispensable pour la réaction.

A l'ouverture des tubes il n'y a pas ou presque pas de pression. On en broie le contenu avec de l'eau, on filtre pour séparer le mélange de camphre et de bornéol inaltérés et dans la solution alcaline on précipite par un acide. Le corps ainsi obtenu a été purifié par distillation, ce qui détruit les matières résineuses et l'acide camphique, et par plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'analyse donne les chiffres correspondant à $C^{20}H^{18}O^{4}$.

L'acide campholique parfaitement pur fond à 105-106 degrés et se solidifie à 103 degrés, il bout sans altération à 253-255 degrés (non corrigé). Il possède le pouvoir rotatoire (1) à droite $[\alpha]_j = +49°8'$.

J'attribue cette formation d'acide campholique à la réaction du camphre sur le camphol sodé.

$$C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{17}NaO^{2} = C^{20}H^{17}NaO^{4} + C^{20}H^{16} \text{ ou un polymère,}$$

réaction qui repose sur l'instabilité du camphol sodé et revient par le fait à celle de Delalande,



$$C^{20}H^{16}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{4}.$$

Le mode de préparation de l'acide campholique donné

(1) *Conditions de l'observation.* — Solution alcoolique; la liqueur étant un peu louche, on a employé le saccharimètre :

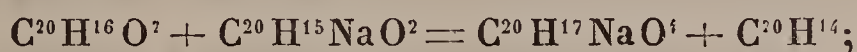
$$p = 2,1, \quad v = 15,6, \quad l = 1, \quad \alpha j = 27 \text{ divisions} \times 0,245 = 6°36',$$

d'où

$$[\alpha]j = +49°8'.$$

par M. Malin [1] et étudié depuis par M. Kachler [2] me paraît dû à la même réaction, mais elle est beaucoup plus lente, vu la basse température, et le produit forcément impur, puisqu'on opère en présence de l'air.

On pourrait invoquer de même la réaction du camphre sur le camphre sodé :



$$C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{15}NaO^{2} = C^{20}H^{17}NaO^{4} + C^{20}H^{14};$$

mais, outre que le camphre sodé est incomparablement plus stable, on ne constate pas la formation de cymène dans cette réaction : le liquide que j'ai obtenu en petite quantité commence à bouillir à 175 degrés, mais le point d'ébullition monte immédiatement à 200 degrés et, le camphre étant séparé, la presque totalité du liquide bout au-dessus de 250 degrés et a l'odeur particulière des carbures colophéniques, dont elle possède vraisemblablement la composition.

Le point de fusion, 105 degrés, que j'ai donné plus haut étant assez différent de 80 degrés, qu'indique Delalande, j'ai dû, pour faire la comparaison, préparer l'acide campholique par la réaction du camphre et de la chaux sodée. Mais, le procédé de Delalande étant peu commode et dangereux, je l'ai modifié de la façon suivante. Le mélange de camphre et de chaux sodée a été mis en tube scellé et maintenu pendant vingt heures à 350 degrés dans la vapeur de mercure. A l'ouverture des tubes, légère pression ; le camphre a totalement disparu, et il s'est formé une notable quantité de carbures volatils à odeur benzénique. La masse ayant été traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante, on filtre et l'on précipite par l'acide chlorhydrique. Le produit comprimé et distillé commence à

---

(1) Malin, *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 201.

(2) Kachler, *Deutsche chemische Gesellschafft*, t. V, p. 175.

fondre à 98 degrés, chiffre qui s'élèverait encore par des cristallisations dans l'alcool ; il possède le pouvoir (¹) rotatoire $[\alpha]_D = +45°32'$. Ce produit est donc identique au précédent.

On voit une fois de plus la stabilité du pouvoir rotatoire dans la série camphorique, puisqu'il persiste dans l'acide campholique dont la formation a eu lieu à 280 et même à 350 degrés. Dans cette dernière expérience, où la durée de la chauffe a été prolongée à dessein, une partie de l'acide campholique s'est transformée à la température même à laquelle il s'était produit, sans que le pouvoir rotatoire de ce qui reste ait été sensiblement modifié.

L'acide campholique dissous dans l'alcool étendu s'en dépose par évaporation spontanée en cristaux fragiles et toujours fort défectueux. Ce sont des prismes appartenant au système clinorhombique, généralement très-allongés normalement au plan de symétrie, striés suivant leur longueur, et présentant les faces m, p, h^1 et a^1, cette dernière rare et très-peu développée.

Voici les principales mesures effectuées :

	Calculé.	Observé.
	°	°
mm	92	»
mm de côté.....	»	88
mh^1	136	135.50'
pm en avant....	»	107.37
ph^1	114.53'	115.35
a^1h^1	»	128.47.

La fragilité de ces cristaux ne m'a pas permis de les étudier davantage.

(¹) Données de l'observation :

$p = 0{,}675$, $v = 23{,}2$, $l = 2$, $t = 12$, $\alpha_D = 2°39'$ et $[\alpha]_D = 45°32'$.

§ 2. — **Liquide provenant de l'action de la potasse alcoolique sur le camphre.**

Pour l'avoir en quantité notable, et pouvoir le purifier convenablement, il est bon d'opérer au moins sur 1 kilogramme de camphre. Le produit brut serré dans des linges ou mis à la presse donne environ 150 centimètres cubes d'un liquide visqueux, très-coloré, d'odeur tout à fait particulière. Un refroidissement énergique ne réussit pas à en séparer la matière camphrée : il est nécessaire de recourir à la distillation fractionnée.

Ce liquide commence à bouillir à 160 degrés; le thermomètre monte rapidement à 220 degrés, température à laquelle la matière camphrée distille presque seule; on recueille les produits jusqu'à 300 degrés. Il reste au-dessus $\frac{1}{7}$ environ d'un produit visqueux très-coloré, à odeur colophénique; il n'a pas été examiné non plus que le liquide bouillant à 160 degrés, dont la proportion est le plus souvent insignifiante. Ce qui a passé entre 220 et 300 degrés constitue un produit unique qu'on purifie par une série de fractionnements et par l'action du sodium, action qui ne doit pas être trop prolongée, le liquide lui-même s'attaquant en donnant des composés sodés.

Ainsi purifié, ce liquide bout à 238-240 degrés (corrigé). Il a donné à l'analyse :

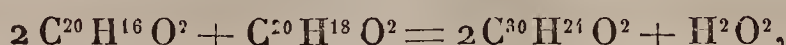
Matière............	0,3295
Acide carbonique....	0,9635
Eau................	0,335

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé $C^{30}H^{24}O^2$.
C......	81,61		81,81
H.....	11,30		10,9
O......	7,09	par différence	7,29.

Ces chiffres répondent à la formule $C^{30}H^{24}O^2$. Ce

corps serait dû à la réaction du camphre sur le camphol en présence de la potasse alcoolique, suivant l'équation



$$2\,C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{2} = 2\,C^{30}H^{24}O^{2} + H^{2}O^{2},$$

ce qui revient à



$$2\,C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{16} = 2\,C^{30}H^{24}O^{2}$$

ou plus simplement



$$C^{20}H^{16}O^{2} + C^{10}H^{8} = C^{30}H^{24}O^{2}.$$

Cette réaction intéressante montre le passage des corps en C^{20} aux corps en C^{30}, par l'introduction du carbure fondamental $C^{10}H^{8}$. De plus, elle met sur la voie de la synthèse de certains produits naturels : il suffirait, en effet, d'ajouter H^{2} à ce nouveau corps pour avoir le composé $C^{30}H^{26}O^{2}$, isomère de l'essence de cèdres concrète et des camphres de cubèbes et de patchouli.

Dans d'autres circonstances, lorsque, par exemple, on emploie de l'alcool étendu, les résultats sont différents : le liquide est principalement formé d'un carbure bouillant vers 160 degrés, et qui est très-certainement du térébène ou un isomère. Je ne l'ai pas obtenu en assez grande quantité pour pouvoir en séparer absolument le camphre, mais les chiffres qu'a donnés l'analyse sont assez voisins pour qu'il n'y ait aucun doute sur sa composition ; j'ai constaté, d'autre part, l'absence du cymène.

CHAPITRE QUATRIÈME.

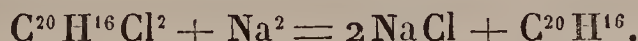
NOUVEAU MODE DE TRANSFORMATION DU CAMPHRE EN CAMPHÈNE [1].

On sait que le composé chloré qu'on obtient dans l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre perd de

---

(1) Ce travail (présenté le 30 juillet à l'Académie des Sciences) était

l'acide chlorhydrique par la seule action de la chaleur, en se transformant en cymène; mais on peut aussi, comme je l'ai constaté, lui enlever seulement le chlore : il reste alors un carbure cristallisé, un camphène. Il suffit, en effet, de le traiter par le sodium, sans précaution particulière, pour obtenir ce carbure, dont la formation a lieu suivant l'équation



$$C^{20}H^{16}Cl^{2} + Na^{2} = 2NaCl + C^{20}H^{16}.$$

On fond dans une cornue le composé $C^{20}H^{16}Cl^{2}$, et l'on chauffe légèrement après avoir ajouté le sodium. Une réaction très-vive ne tarde pas à se déclarer, et il distille du camphène, accompagné d'un peu de cymène. Le produit redistillé sur du sodium et fractionné est bien un camphène : il en possède la composition, le point d'ébullition, l'odeur et la mollesse caractéristiques. Toutefois, son point de fusion diffère de celui des camphènes déjà connus; malgré toutes les purifications, il n'a pu être abaissé au-dessous de 57-59 degrés, au lieu de 45-47 degrés.

Il se combine à l'acide chlorhydrique en donnant un

---

terminé lorsque j'ai eu connaissance de la rectification insérée au *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, par MM. Meyer et Petri, au sujet de l'éthylterpène. Ils ont reconnu que ce composé cristallisé obtenu en chauffant un mélange de benzine, de composé $C^{20}H^{17}Cl$ et de sodium, n'était autre qu'un carbure $C^{20}H^{16}$, dont les seules propriétés qu'ils indiquent sont les points de fusion (64 degrés) et d'ébullition (153 degrés).

Mes recherches diffèrent d'ailleurs des précédentes, tant parce qu'elles ont porté sur le composé $C^{20}H^{16}Cl^{2}$ que par le procédé employé et la constatation de *transformations totales*. J'ai reconnu aussi la formation du camphène dans l'action du sodium sur le composé $C^{20}H^{17}Cl$, mais c'est à tort, et pour avoir méconnu la formation simultanée du cymène, que MM. Meyer et Petri assimilent cette réaction à celle du sodium sur la benzine monobromée, réaction qui donne seulement du diphényle. La benzine monobromée impure reproduit, il est vrai, de la benzine, mais on ne saurait comparer cette réaction à celle du sodium sur $C^{20}H^{17}Cl$ pur, dans laquelle la formation de camphène et celles de cymène sont complémentaires, suivant l'équation qu'on trouvera plus loin.

chlorhydrate cristallisé. Pour le préparer, j'ai dissous 10 grammes de camphène dans 18cc d'alcool absolu et fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. Le chlorhydrate ne tarde pas à se précipiter, et le tout se prend en masse. On sépare sur un entonnoir la majeure partie des eaux mères (la petite quantité de chlorhydrate qu'elles renferment, et qu'on pourrait précipiter par l'eau, a été négligée), et les cristaux sont rapidement comprimés, desséchés à l'air libre, puis sous une cloche, avec du chlorure de calcium.

L'analyse a donné :

Matière...........	0,203
Chlorure d'argent...	0,159

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé [$C^{20}H^{17}Cl$].
Chlore.....	19,38	20,57

Il y a eu donc, malgré la rapidité des manipulations, une légère perte d'acide chlorhydrique ; ce chlorhydrate se comporte, à cet égard, comme ses isomères déjà connus.

Soumis à l'action de la chaleur, il dégage avant la fusion de l'acide chlorhydrique ; il fond à 147 degrés lorsqu'on prend son point de fusion dans le gaz chlorhydrique, suivant le procédé indiqué par M. Riban. Chauffé avec de la potasse alcoolique, ou même avec de l'eau, il régénère un camphène dont le point de fusion est à peine plus bas que celui du carbure primitif.

Ce nouveau camphène possède le pouvoir rotatoire [1] de même sens que le camphre primitif $[\alpha]_D = +44^\circ 13'$. Les divers procédés de transformation du camphol en cam-

---

[1] Données de l'observation :

$p = 2,5$ $v = 22$, $l = 2$, $t = 22$, $\alpha_D = +10^\circ 3'$, d'où $[\alpha]_D = +44^\circ 13'$.

phène n'ont donné jusqu'à présent que du camphène inactif, ne répondant évidemment pas au camphre primitif : cette formation de camphène actif dérivé du camphre réalise au contraire, d'une façon aussi directe que possible, la transformation inverse de la synthèse effectuée par M. Berthelot. La différence de point de fusion de ce nouveau camphène peut être due à une isomérie véritable, que confirmeraient certaines relations de pouvoir rotatoire. Si nous comparons, en effet, les pouvoirs de ce camphène, du camphre et de l'acide camphorique, et d'autre part les valeurs qui ont été données par M. Riban, pour le camphène dérivé de l'essence de térébenthine, son camphre et son acide camphorique, nous avons les résultats suivants :

Camphène.	Camphre.	Acide camphorique.
$+44^{\circ}.13'$	$+43^{\circ}.$	$+48^{\circ}.12'$
-53.48	$-13.36'$	-6.30

qui ne sont aucunement comparables. Tandis que, dans la première série, le pouvoir rotatoire ne varie que très-peu en passant du camphène au camphre, et s'élève en arrivant à l'acide camphorique, les produits dérivés du térébenthène suivent une marche absolument différente, preuve évidente de l'isomérie de ces composés. M. Riban a, en effet, démontré cette isomérie pour l'acide camphorique, provenant du camphre synthétique, qui diffère de l'acide ordinaire par son point de fusion plus élevé de 10 à 12 degrés. La comparaison des pouvoirs rotatoires, aussi bien que celle des points de fusion (pour l'acide camphorique et le camphène), établit donc l'isomérie de ces trois corps, et la concordance de ces résultats donne aux observations de pouvoirs rotatoires, dans certaines séries, une importance qu'on ne connaissait pas jusqu'à présent.

J'ai attribué ci-dessus la formule $C^{20}H^{16}Cl^{2}$ au com-

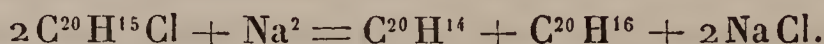
posé obtenu dans l'action de PCl^5 sur le camphre. En effet, contrairement aux assertions de Pfaundler, c'est ce corps qui prend naissance, suivant l'équation donnée par Gerhardt,



$$C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = PO^2Cl^3 + C^{20}H^{16}Cl^2,$$

et non $C^{20}H^{15}Cl$. J'ai eu occasion de le vérifier plusieurs fois, et je ferai remarquer de plus que le corps préparé dans les conditions de l'équation donne à peu près exclusivement du camphène lorsqu'on le traite par le sodium, ce qui ne pourrait avoir lieu si sa formule était $C^{20}H^{15}Cl$. Pfaundler a fait voir, d'ailleurs, que le corps $C^{20}H^{16}Cl^2$ perd facilement de l'acide chlorhydrique en donnant le composé $C^{20}H^{15}Cl$; il n'est, dès lors, pas étonnant qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique en employant les proportions précédentes, si l'on ne prend pas soin de modérer la réaction.

J'ai étudié aussi le composé $C^{20}H^{15}Cl$ que je préparais en traitant par l'eau le corps $C^{20}H^{16}Cl^2$; la perte d'acide chlorhydrique est très-rapide au début, mais se ralentit bientôt et l'on ne parvient que très-difficilement à avoir un produit parfaitement pur. Contrairement à ce qu'on avait annoncé, le composé $C^{20}H^{15}Cl$ n'est pas inactif, mais possède un faible pouvoir rotatoire (¹) à gauche $[\alpha]_D = -4^\circ$ environ. Traité par le sodium, il donne du camphène mélangé de cymène



$$2C^{20}H^{15}Cl + Na^2 = C^{20}H^{14} + C^{20}H^{16} + 2NaCl.$$

(¹) Conditions de l'observation :

$$p = 5,\quad v = 21,2,\quad l = 2,\quad t = 22^\circ,\quad \alpha_D = -2^\circ 7',\quad \text{d'où}\quad [\alpha]_D = -4^\circ 27'.$$

Le composé qui m'a servi à cette détermination contenait encore un peu de $C^{20}H^{16}Cl^2$, 10 à 12 pour 100 environ (teneur en chlore 22,5 au lieu de 20,82), mais le pouvoir observé appartient bien en propre au composé $C^{20}H^{15}Cl$, le pouvoir de $C^{20}H^{16}Cl^2$ étant seulement, d'après Pfaundler, $[\alpha]_D = -7^\circ$ environ

Je ferai remarquer, à ce sujet, que le procédé de préparation du cymène de MM. Louguinine et Lippmann, procédé qui a été donné jusqu'ici comme fournissant le cymène le plus pur, doit le donner toujours mélangé d'une petite quantité de camphène, puisqu'on emploie le sodium pour détruire les dernières traces de composé chloré. J'ai constaté, en effet, la présence du camphène dans du cymène ainsi préparé.

CHAPITRE CINQUIÈME.

DÉRIVÉS BROMÉS ET CHLORÉS DU CAMPHRE.

§ 1. — Camphre monobromé.

Il est inutile de décrire la préparation de ce corps, déjà connue; j'ai observé cependant qu'une chauffe prolongée paraît favoriser la formation d'un liquide visqueux qui peut être obtenu en quantité parfois considérable et entrave la cristallisation. Abandonné à lui-même, pendant plusieurs mois, ce produit visqueux se transforme en masse solide, mélange de plusieurs corps, comme on le verra plus loin. En tenant compte de ces faits, et ne chauffant que le temps nécessaire, on obtient le camphre monobromé sans trace de liquide et presque en quantité théorique.

Ce composé est peu soluble dans l'alcool froid [1]; si l'on précipite cette solution par l'eau avec précaution, il s'en sépare en fines aiguilles de plusieurs millimètres de longueur. Il est très-soluble dans le chloroforme, le perchlorure de carbone, la benzine, etc. A froid, l'acide sulfurique le dissout, l'eau l'en reprécipite sans altération. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid, ni même à chaud après une ébullition de plusieurs minutes; si on laisse alors refroidir le liquide, il se sépare en deux couches

---

[1] La plupart des propriétés de ce corps ont été indiquées inexactement.

comme lorsqu'on traite le camphre par l'acide nitrique : la couche huileuse qui surnage abandonne, au bout de quelques jours, des aiguilles de $C^{20}H^{15}BrO^2$. Avec l'acide nitrique fumant, la couche huileuse se forme immédiatement, à froid, etc.

Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se sublime en belles aiguilles très-déliées, souvent de plusieurs centimètres de longueur.

Le camphre monobromé dévie très-fortement à droite la lumière polarisée ([1]). En solution alcoolique son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +139^\circ$.

Enfin, et c'est sa propriété la plus intéressante, traité par l'hydrogène naissant, il régénère le camphre primitif dont j'ai vérifié les principaux caractères. L'hydrogénation a lieu déjà en ajoutant peu à peu des fragments de sodium à sa solution alcoolique; mais elle est plus facile et très-rapide en faisant agir l'amalgame de sodium à 2 pour 100 sur la même solution.

La forme cristalline du camphre monobromé a été déterminée par M. Friedel, qui a bien voulu me communiquer les données suivantes.

Prisme clinorhombique allongé normalement au plan de symétrie : faces h^1, p, a^1, m, e^1. Les faces e^1 sont hémimorphes et manquent à la droite des cristaux. Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie et sensiblement perpendiculaire à h^1. La dispersion, qui doit être horizontale, n'est pas sensible.

Angles mesurés...	$ph^1 = 93^\circ 52' 7$	
	$pa^1 = 126.37,4$	
	$a^1h^1 = 139.31$	
	$mh^1 = 129.23,4$	environ.

([1]) Données de l'observation :

$p = 0{,}3395$, $v = 27{,}9$, $l = 2$, $t = 10^\circ$, $\alpha^D = +3^\circ 23'$, d'où $[\alpha]_D = 138^\circ 52'$.

Les faces *m* et e^1 sont peu étendues et donnent des images imparfaites.

On a vu plus haut qu'on obtient souvent, dans la préparation de $C^{20}H^{15}BrO^2$, un liquide visqueux qui finit par se prendre en masse. J'ai fait quelques essais sur un produit ainsi solidifié, et qui avait été abandonné à lui-même en vase ouvert pendant plus de deux années; bien que peu abondant, il provient du traitement de plus de 500 grammes de camphre. C'est, en majeure partie, du camphre monobromé mêlé à d'autres produits très-solubles dans l'alcool; on le sépare imparfaitement en traitant par l'alcool froid qui le laisse indissous; la solution, qui ne cristallise que difficilement, est précipitée par l'eau.

Les cristaux ainsi obtenus commencent à fondre à 78 degrés; mais la fusion n'est complète qu'à 90 degrés. C'est un corps mou, à odeur particulière, assez semblable à celle du camphre monochloré. L'analyse indique (1) un mélange d'au moins trois corps. En effet, une partie du brome peut être enlevée par la potasse alcoolique et même par l'eau; toutefois cette dernière action est lente, même à 100 degrés. En chauffant quelques heures à 100 degrés avec un excès de potasse alcoolique, et précipitant par l'eau, on sépare très-facilement le camphre monobromé ordinaire, inattaquable, comme on sait, par la potasse alcoolique. Le corps précipité (2) contient, en effet, 34,2 pour 100 de brome,

---

(1) Voici ces analyses :

0,2965 ont donné 0,160 bromure d'argent,

0,273 ont donné 0,1865 eau et 0,5665 d'acide carbonique,

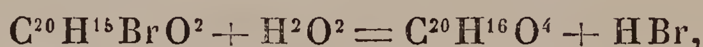
d'où

	Trouvé.	$C^{20}H^{15}BrO^2$.	$C^{20}H^{16}O^4$.
C.......	56,6	51,95	71,43
H.......	7,6	6,49	9,52
Br......	23	34,63	»
O.......	12,8 par diff.	6,93	19,05

(2) 0,979 de matière ont été dissous dans l'alcool; on a ajouté 0,5 de potasse et chauffé six heures en tube scellé à 100 degrés. L'eau a précipité

fond à 73 degrés et possède toutes les propriétés du camphre monobromé. L'eau mère renferme du bromure de potassium et une matière organique soluble dans l'eau qui n'a pas été examinée.

Ces observations me paraissent prouver suffisamment qu'il se forme dans l'action du brome sur le camphre, en même temps que le camphre monobromé déjà connu, une petite quantité d'un isomère comparable au camphre monochloré de Wheeler, c'est-à-dire susceptible de perdre de l'acide bromhydrique par l'action de la potasse alcoolique et sous les moindres influences, en donnant des produits oxygénés. Malheureusement la petite quantité de produits dont je disposais ne m'a pas permis de l'isoler à l'état pur, ce que rendait d'ailleurs presque impossible son mélange avec un corps oxygéné, que j'attribue à l'action de l'humidité de l'air, et qui est sans doute de l'oxycamphre formé suivant l'équation



$$C^{20}H^{15}BrO^{2} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{16}O^{4} + HBr,$$

conformément aux propriétés que j'ai signalées. Il serait difficile d'expliquer autrement la présence d'un corps aussi riche en oxygène.

§ 2. — Camphre dibromé.

On prescrit pour le préparer de chauffer à 100 degrés 1 équivalent de camphre et 2 de brome ; mais il est plus simple et plus rapide de chauffer en tubes scellés 1 équivalent de camphre et 4 de brome. Alors, même avec des

---

moins de 0,3 d'un produit compacte et dur qui a été analysé tel que après dessiccation.

0,266 ont donné 0,214 AgBr, soit 34,23 pour 100 au lieu de 34,6.

D'autre part, on s'est assuré que l'eau mère où ce produit a été précipité renferme bien du bromure de potassium (et non du chlorure) : c'est donc bien un composé bromé qui a été détruit par la potasse alcoolique.

pressions considérables et des tubes relativement minces, il est rare qu'il y ait explosion, le produit paraissant former une combinaison instable avec l'acide bromhydrique. Quoi qu'il en soit et de quelque manière qu'on l'ait préparé, le camphre bibromé est noyé dans une assez grande quantité de liquide; souvent même il ne se dépose pas de cristaux immédiatement. Le mieux est de l'abandonner à lui-même : il se dégage lentement de l'acide bromhydrique en même temps que la cristallisation s'effectue. L'eau mère visqueuse contient moins de brome que le camphre dibromé : ce n'est qu'un mélange de $C^{20}H^{14}Br^2O^2$ et d'un carbure ; abandonnée à elle-même, elle finit par se prendre en masse. Malgré tout, on n'obtient qu'un rendement assez faible.

Ce corps ne se sublime pas sensiblement à 100 degrés. Il est encore moins soluble dans l'alcool froid que $C^{20}H^{15}BrO^2$, soluble comme lui dans le chloroforme, le perchlorure de carbone, la benzine, etc. Il présente d'ailleurs presque toutes les propriétés du camphre monobromé, l'acide sulfurique le dissout sans altération, l'acide nitrique ordinaire et l'acide fumant ont la même action que sur $C^{20}H^{15}BrO^2$, etc.

Dissous dans l'alcool, il s'hydrogène facilement par l'amalgame de sodium et régénère le camphre primitif (1).

Son pouvoir rotatoire (2) en solution alcoolique $[\alpha]_D = +102°$. Le pouvoir rotatoire n'est donc pas mo-

(1) Le camphre dibromé étant très-peu soluble dans l'alcool, il faudrait employer un assez grand volume de solution pour opérer sur une quantité un peu notable de matière; mais il n'est pas nécessaire que tout soit dissous : l'excès de camphre dibromé entre peu à peu en solution en même temps que s'effectue la transformation en camphre. L'hydrogénation étant terminée (et elle est près de sa fin lorsque tout est dissous), on précipite par l'eau, etc.

(2) Données de l'observation :

$p = 0,2225$, $v = 22,8$, $l = 2$, $t = 15°$, $\alpha_D = +1°59'$, d'où $[\alpha]_D = +101°57'$.

difié dans le passage du camphre monobromé au dibromé, les valeurs 139 et 102 obtenues pour ces deux corps étant sensiblement en raison inverse des équivalents. Il est presque inutile d'ajouter qu'il n'y a aucune relation de ce genre entre le camphre et ses dérivés bromés, pas plus qu'entre le camphre, le bornéol et leurs dérivés : c'est la seule au moins jusqu'à présent dans toute la série camphorique.

L'alcool bouillant abandonne le camphre dibromé sous la forme d'une poussière cristalline presque sans odeur ; la cristallisation lente, dans l'alcool ou le chloroforme, donne au contraire de fort beaux cristaux en forme de tables. Ce sont des prismes droits à base rhombe de 128° 24′ avec les modifications g^1, g^2, e^1, $e^{\frac{1}{2}}$, b^1, h^1, ces trois dernières facettes rares et peu développées. Plusieurs faces, surtout lorsque la cristallisation a eu lieu dans l'alcool, sont courbes et ne donnent que des mesures imparfaites. La plupart des cristaux n'ont que les faces g^1 très-développées, e^1 et m. Il paraîtrait y avoir un clivage suivant P, mais très-peu net ; il n'y a pas de faces hémiédriques.

Voici les principales mesures que j'ai faites :

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
mm	»	128.24
mg^1	115.48	115.57
mh^1	154.12	154.10
mg^2	161.47	161.55
g^1g^2	134. 1	133.34
e^1e^1	»	123.46
e^1g^1	118. 7	117.26
$e^1e^{\frac{1}{2}}$	161.12	161. 7
g^1b^1	107.58	107.43
g^2e^1	109. 6	107.54 environ
g^2g^2 sur h^1	91.58	91.25

En résumé, les deux corps dont je viens de décrire les principales propriétés sont stables comme le camphre, leur générateur; leurs relations sont analogues. Ainsi la propriété si caractéristique du camphre, de s'unir aux acides (et plus généralement, à volume égal, à un grand nombre de corps), persiste dans ses dérivés bromés. A ce point de vue, il eût été intéressant de voir si leur pouvoir rotatoire varie avec la dilution des liqueurs; malheureusement leur peu de solubilité n'a permis aucune détermination de ce genre.

§ 3. — Camphres chlorés.

Je serai bref à ce sujet, ces composés ne m'ayant pas donné les résultats que j'en attendais, par suite de la difficulté et même de l'impossibilité de les séparer les uns des autres. Wheeler a obtenu, comme on sait, un camphre monochloré dans l'action de l'acide hypochloreux sur le camphre; mais la substitution ne s'arrête pas là; on peut obtenir un composé bichloré fondant plus haut que le précédent, et pousser même plus loin la réaction. Les produits possèdent tous le pouvoir rotatoire.

Le chlore gazeux réagissant sur le camphre dissous dans le chlorure de carbone forme d'abord un camphre monochloré très-voisin de celui de Wheeler, s'il ne lui est pas identique. On peut obtenir, en prolongeant l'action, des dérivés plus chlorés. Ce travail n'est pas encore achevé, et je ne veux, pour le moment, que signaler l'existence et les conditions dans lesquelles prennent naissance ces dérivés intéressants.

CONCLUSIONS.

Dans la première partie de ce travail, j'ai résolu définitivement, par la découverte du bornéol gauche instable, la question des isoméries du bornéol. Mes recherches sur ce type nouveau, les conditions dans lesquelles il se trans-

forme et les produits mêmes de ses transformations peuvent se résumer ainsi :

1° L'hydrogénation du camphre donne naissance, dans quelque condition qu'elle se produise, non pas à un, mais à deux bornéols.

2° Ces deux bornéols se forment en quantité égale, ont, en sens inverse, même pouvoir rotatoire, et néanmoins chacun d'eux reproduit, par oxydation, le camphre primitif. Ils diffèrent aussi par leur stabilité : le premier n'est que très-difficilement susceptible de transformation ; le second, au contraire, donne, en se transformant, soit un inactif par compensation, soit l'actif stable de pouvoir inverse, soit l'inactif véritable, et enfin, en se détruisant, un camphène.

3° Ces transformations se produisent par l'action de la chaleur seule ou par l'entrée du bornéol instable dans une combinaison chimique. L'éthérification donne les meilleurs résultats et, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus marqués que la température est plus élevée et l'acide employé plus énergique.

4° D'après ce qu'on vient de dire, à un droit stable correspond un gauche instable et réciproquement, et ces nouveaux isomères étant, de plus, susceptibles de former des combinaisons analogues (dans une certaine mesure) aux racémiques, on a jusqu'à neuf isomères parfaitement distincts et définis. Bien que la différence paraisse au premier abord considérable, ces neuf isomères peuvent rentrer dans les quatre types de M. Pasteur : c'est ainsi que le droit stable, le gauche instable et leur combinaison inactive répondent au type droit, etc. Les actions énergiques ramènent aussi ces neuf isomères aux quatre types : droit, gauche, racémique et inactif.

5° Les inactifs par compensation (sauf les racémiques) se rattachent à la fois au type actif par leurs transformations et au type racémique par leur composition, leur mode

de formation et leur stabilité, bien supérieure à celle de l'instable pur, de sorte que, s'il n'y avait contradiction dans les termes, on pourrait nommer celui que j'ai décrit *racémique droit*.

Ainsi, de quelque façon qu'on les considère, ces isomères singuliers se rattachent aux types fondamentaux.

Quant aux isomères du camphre, je fais voir qu'une même essence ne fournit pas toujours des camphres de même pouvoir rotatoire, et que cette différence même n'est due qu'à ce que ce sont des mélanges en proportion variable de gauche et de droit.

Enfin, de l'ensemble de ces recherches on peut conclure que la stabilité du pouvoir rotatoire dépend directement de la stabilité chimique.

Dans la seconde partie de ce travail, je fais connaître un mode nouveau de formation des acides, j'établis l'oxydation successive et les relations véritables des acides dérivés du camphre, sans perte de carbone, et je décris un nouvel acide cristallisé, l'acide phoronique.

Mes recherches simplifient ce qui concerne l'action du chlorure de zinc sur le camphre. J'ai reconnu en effet, entre autres composés, un isomère et un polymère du cymène, fait en harmonie avec ce que l'on sait déjà des décompositions produites par cet agent.

Il résulte aussi de l'étude que j'ai faite d'un nouveau camphène actif que le camphre obtenu dans l'oxydation du camphène (dérivant du térébenthène) n'est pas réellement identique au camphre du Japon. Cette isomérie, très-délicate, est révélée nettement par la comparaison des pouvoirs rotatoires et confirmée par l'étude des autres propriétés physiques, sinon du camphre, au moins du camphène et de l'acide camphorique.

Outre les produits déjà connus, j'ai obtenu, dans l'action de la potasse alcoolique sur le camphre, un nouveau composé $C^{30}H^{24}O^{2}$, dont la formation montre le passage des

corps en C^{20} aux corps en C^{30} par la réaction du camphre sur le bornéol, et met sur la voie de la synthèse de certains produits naturels.

Enfin je fais connaître le mode de formation, les propriétés et les réactions, le pouvoir rotatoire et la forme cristalline d'un assez grand nombre de dérivés du camphre.



RECHERCHES SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LES FONCTIONS DES FEUILLES DES VÉGÉTAUX;

Par M. B. CORENWINDER.

Depuis plusieurs années, j'ai observé pendant le cours de mes nombreuses recherches sur la Physiologie végétale un fait important qui a fixé longtemps mon attention et dont l'étude m'a permis, je pense, de déterminer le véritable rôle que jouent dans la nature les feuilles des végétaux.

Ce fait est relatif à la fonction des bourgeons, des jeunes pousses et des feuilles naissantes.

Dès 1858, j'avais annoncé que ce n'est pas seulement pendant la nuit que les feuilles des plantes exhalent de l'acide carbonique, mais que, généralement, dans leur première jeunesse, elles ont plus ou moins cette propriété, *même lorsqu'elles sont exposées à la lumière du Soleil* [1].

Comme cette exhalation se produit en général à la suite d'une inspiration d'oxygène, on peut donc certifier que, dans leur premier âge, les feuilles des végétaux mettent en

---

[1] Depuis, je me suis livré particulièrement à des recherches sur ce sujet, et je les ai poursuivies pendant le cours de plusieurs printemps. J'ai opéré sur un grand nombre de bourgeons, de jeunes feuilles non encore ouvertes ou récemment étalées, et j'ai reconnu que le phénomène est constant, mais qu'il varie en intensité avec la constitution morphologique des feuilles.

évidence la propriété dont elles jouissent, de respirer de la même manière que les animaux.

Le temps pendant lequel cette fonction est apparente, durant le jour, chez les feuilles naissantes, dépend de leur nature et de la constitution intime de leurs cellules. Chez les unes, elle se manifeste pendant assez longtemps ; chez d'autres, elle cesse d'être sensible très-rapidement.

Si l'on fait les mêmes observations sur des plantes plus avancées en âge, on constate qu'elles n'exhalent plus d'acide carbonique lorsqu'elles sont exposées à une lumière suffisante. Désormais, pour que le phénomène respiratoire devienne apparent, il faut mettre les plantes dans l'obscurité [1], ou, au moins, ainsi que je l'ai prouvé autrefois, affaiblir et modifier les conditions de rayonnement de la lumière.

I.

Il y a donc une cause qui fait prédominer chez les végétaux naissants l'acte essentiel de la respiration proprement dite. Cette cause, quelle est-elle ? Pour la découvrir, j'ai eu recours à l'analyse chimique et à l'observation microscopique. On verra que ces procédés m'ont donné des résultats importants.

On sait aussi, depuis longtemps, que les bourgeons, les jeunes pousses, les feuilles naissantes renferment des substances azotées et des phosphates en proportion plus élevée qu'à aucune époque postérieure de leur végétation. J'ai prouvé aussi que, lorsque le terme de leur accroissement est atteint, les tiges et les feuilles des plantes annuelles ont subi une perte à peu près complète de leurs éléments azotés et de leurs phosphates. Ces derniers se sont condensés sous une forme nouvelle autour de l'embryon dans les organes reproducteurs.

---

[1] On sait que le physicien Ingenhousz a démontré le premier que les feuilles pendant la nuit exhalent de l'acide carbonique. Plus tard, Th. de Saussure a prouvé que cette exhalation est la conséquence d'une absorption d'oxygène.

Ces faits m'ont suggéré l'idée, il y a peu d'années, de suivre par l'analyse chimique la décroissance de la matière azotée et des phosphates dans les feuilles depuis le moment où elles sortent du bourgeon jusqu'à l'époque de leur maturité. Ces recherches ont été effectuées sur deux arbres, un lilas et un érable, qui végétaient convenablement dans mon jardin.

Je vais reproduire ces analyses, qui méritent de fixer l'attention des savants, car elles ont permis de trouver la raison de phénomènes physiologiques jusqu'alors inexplicables.

Feuilles du lilas commun.

DATES. 1873.	RENSEIGNEMENTS ET OBSERVATIONS.	MATIÈRES azotées.	MATIÈRES carbonées.	CENDRES.
15 avril..	Feuilles petites (séparé les écailles)...	27,87	67,71	4,42
18 avril..	Feuilles plus grandes, boutons de fleurs apparents........................	23,36	71,45	5,19
21 avril. .	Feuilles plus grandes, boutons de fleurs formés...........................	18,00	77,04	4,96
12 mai. ..	Feuilles normales, fleurs ouvertes.....	17,86	77,68	4,46
6 juin. ..	Feuilles normales, fleurs fanées.......	14,75	78,35	6,90
1er juillet.	Feuilles normales....................	12,62	79,04	8,34
2 août...	Feuilles normales....................	10,81	80,79	8,40
2 sept....	Feuilles normales....................	10,31	81,17	8,52
1er oct...	Feuilles encore vertes...............	11,19	80,61	8,20
31 oct....	Feuilles flétries....................	8,87	83,13	8,00

DATES.	ACIDE PHOSPHORIQUE dans 100 parties de feuilles sèches.	ACIDE PHOSPHORIQUE dans 100 parties de cendres.
15 avril........................	gr 1,400	31,67
6 juin..........................	0,770	11,16
1er octobre.....................	0,460	5,61
31 octobre......................	0,256	3,20

Feuilles d'érable.

DATES. 1873.	RENSEIGNEMENTS ET OBSERVATIONS.	MATIÈRES azotées	MATIÈRES carbonées.	CENDRES.
1er mai...	Feuilles petites (séparé les écailles)...	40,94	53,06	6,00
7 mai....	Feuilles petites, étalées..............	38,56	54,54	6,92
20 mai...	Feuilles plus grandes.................	26,25	65,86	7,89
13 juin..	Feuilles normales..................	22,87	67,73	9,40
12 juillet.	Feuilles normales..............	20,19	67,17	11,64
4 août. ..	Feuilles normales.	19,59	68,13	12,28
3 sept....	Feuilles normales....................	20,62	65,88	13,50
1er oct....	Feuilles jaunissantes.................	20,00	65,25	14,75
14 oct....	Feuilles tombées de l'arbre...........	14,80	69,00	16,20

DATES.	ACIDE PHOSPHORIQUE.	
	dans 100 parties de feuilles sèches.	dans 100 parties de cendres.
1er mai..............	gr 2,797	49,62
13 juin........	0,957	11,18
3 octobre........................	0,119	0,73

Les conséquences qu'on peut tirer de ces analyses sont très-importantes. On voit que les substances azotées, abondantes dans les feuilles naissantes, diminuent en quantité à mesure que celles-ci se développent. Il en est de même pour l'acide phosphorique. Au contraire, les matières carbonées augmentent en sens inverse.

Or, en examinant les fonctions physiologiques de ces feuilles pendant les diverses périodes de leur développement, j'ai constaté que l'effet de la respiration, c'est-à-dire le dégagement d'acide carbonique, est très-prononcé, pendant le jour, au moment de l'éclosion du bourgeon, mais qu'il s'affaiblit rapidement à partir de cette époque.

Généralement, cet effet n'est plus apparent quand les feuilles ont acquis leur développement ordinaire et leur couleur verte normale.

Il faut conclure de ces faits qu'il y a dans les feuilles une concordance entre le phénomène de la respiration et la prédominance des substances azotées. Celles-ci sont, selon toute apparence, la cause occasionnelle de ce phénomène.

II.

Aujourd'hui, je me propose de compléter mon œuvre première en signalant des analyses que j'ai faites plus récemment et dont les résultats confirment ceux que j'avais acquis antérieurement.

J'ai déjà fait remarquer que, chez les plantes à feuilles persistantes, les feuilles, en se développant, se comportent comme celles qui se renouvellent tous les ans. Si l'on examine au printemps les jeunes feuilles du *Laurocerasus*, par exemple, on constate qu'elles exhalent temporairement pendant le jour de l'acide carbonique. Les feuilles des années précédentes n'ont plus cette propriété. Chez les feuilles nouvelles, selon la règle générale, l'effet de la respiration est d'abord fort sensible, même lorsqu'elles sont exposées à une vive lumière; cet effet diminue en intensité à mesure que ces feuilles se développent, et il cesse de se manifester pendant le jour, lorsque celles-ci ont atteint leur grandeur normale et qu'elles ont pris leur teinte verte ordinaire.

Ces observations m'ont engagé cette année à faire des analyses de feuilles de *Laurocerasus*. J'ai voulu comparer celles qui commencent à croître à celles formées l'année précédente. Il ne me paraissait pas douteux que les premières dussent être plus riches en substances azotées que les dernières. On va voir que mes prévisions se sont réalisées.

Ces feuilles ont été détachées du même arbre le 12 mai 1877.

En voici la composition :

Feuilles de Laurocerasus (nouvelles).

Eau		76,715
Substances azotées		7,650
Matières carbonées		14,434
Acide phosphorique	0,392	
Chaux	0,201	1,201
Potasse, silice, etc.	0,608	
		100,000

Feuilles de Laurocerasus (anciennes).

Eau		51,115
Substances azotées		5,256
Matières carbonées		39,933
Acide phosphorique	0,170	
Chaux	1,857	3,696
Potasse, chlore, silice, etc.	1,669	
		100,000

La quantité d'eau contenue dans les feuilles étant différente d'une année à l'autre, il convient de ramener ces organes à l'état sec pour mieux comparer les éléments qu'ils renferment. Faisant ces calculs, on trouve :

	Feuilles	
	récentes.	anciennes.
Substances azotées	32,467	10,752 (1)
Matières carbonées	61,988	81,688
Matières minérales	5,545	7,560
	100,000	100,000

(1) D'autres analyses m'ont donné des résultats analogues; ainsi, dans les feuilles du lierre, j'ai trouvé, après les avoir fait sécher à 100° :

	Feuilles	
	nouvelles.	anciennes.
Substances azotées	27,469	13,987

Composition des matières minérales (en centièmes du poids des feuilles séchées à 100 degrés).

	Feuilles	
	nouvelles.	anciennes.
Acide phosphorique..........	1,682	0,349
Chaux......................	0,863	3,798
Potasse, chlore, silice, etc......	3,000	3,413
	5,545	7,560

Composition des matières minérales (en centièmes du poids des cendres).

	Feuilles	
	nouvelles.	anciennes.
Acide phosphorique..........	32,657	4,614
Chaux......................	16,757	50,264
Potasse, chlore, silice, etc.....	50,586	45,122
	100,000	100,000

Ces analyses nous conduisent aux mêmes conclusions que celles que nous avons tirées des précédentes. Elles prouvent :

Que chez les arbres à feuilles persistantes les substances azotées sont plus abondantes dans les feuilles qui sont en voie d'accroissement que dans celles de l'année précédente. Dans ces dernières, par suite, il y a plus de matières carbonées.

Or nous avons vu précédemment que les feuilles du *Laurocerasus* exhalent de l'acide carbonique pendant le jour, tandis que les anciennes n'ont plus cette propriété. On est donc autorisé à admettre encore que ce sont les *organismes azotés* qui, surabondants dans les premières, mettent en évidence la capacité de respirer qui leur est dévolue, ainsi qu'à tous les êtres animés.

En comparant ces derniers chiffres à ceux indiqués précédemment pour les feuilles du lilas, on remarque que les feuilles nouvelles du *Laurocerasus* cueillies le 12 mai, alors qu'elles ont acquis déjà un certain développement, sont plus riches en azote que celles du lilas au moment de leur épanouissement.

On constate aussi que les feuilles du *Laurocerasus* de seconde année ont à peu près la composition qu'acquièrent celles du lilas dans le courant du mois d'août.

Les proportions comparatives de matières azotées varient dans les feuilles suivant les espèces végétales et dans les mêmes espèces suivant les conditions du milieu où elles résident.

En ce qui concerne les matières minérales, mes analyses démontrent que l'acide phosphorique est beaucoup plus abondant dans les feuilles nouvelles que dans les anciennes. J'ai eu souvent l'occasion de constater que le phosphore prédomine dans les jeunes feuilles dont les utricules sont gonflées d'organismes riches en matière azotée. Dans les vieilles feuilles, au contraire, le phosphore est en faible quantité, mais par contre la chaux s'y accumule dans une proportion considérable. Ces faits ont un caractère général dans la vie des plantes.

III.

L'examen morphologique des feuilles du *Laurocerasus* justifie bien les phénomènes physiologiques que je viens de mettre en lumière. Si l'on observe au microscope une lame mince d'une jeune feuille de cet arbre, on aperçoit distinctement que ses cellules sont gonflées de *protoplasme* et qu'elles contiennent relativement peu de chlorophylle.

Or le protoplasme est la matière azotée et *phosphorée*, qui emplit les jeunes cellules et qui en constitue la partie

essentiellement active et vivante [1]. C'est lui qui forme le *substratum* constant des phénomènes de la vie de tous les organismes [2].

Les cellules qui contiennent du protoplasme sont seules en état de croître, de produire des combinaisons chimiques et de former de nouvelles cellules [3]. Ainsi que tous les êtres animés, elles ne peuvent vivre sans respirer, c'est-à-dire sans *absorber de l'oxygène et exhaler de l'acide carbonique*. On conçoit, dès lors, pourquoi cet acte se manifeste avec plus d'énergie dans la première période de la vie végétale.

Plus tard le protoplasme diminue graduellement dans les cellules. Aussi, lorsqu'on examine, à l'aide du microscope, avec un grossissement convenable, une lame mince d'une feuille *ancienne* de *Laurocerasus*, on constate que les membranes cellulaires fort épaissies renferment en abondance des granules de chlorophylle et nécessairement moins de protoplasme. On s'explique dès lors pourquoi à cette époque l'acte respiratoire n'est plus apparent. Non-seulement il a diminué avec la matière vivante qui le produit, mais il est dissimulé encore par la fonction inverse de la chlorophylle qui retient et décompose l'acide carbonique engendré par cet acte. Il faut désormais, pour faire réapparaître l'acide carbonique, neutraliser la cause qui favorise la fonction de la chlorophylle, c'est-à-dire la lumière.

L'aspect extérieur des feuilles justifie du reste leur constitution intime. Jeunes, elles sont d'une couleur vert pâle, parce qu'elles renferment peu de chlorophylle et beaucoup de substance blanche, aqueuse, translucide, c'est-à-dire beaucoup de protoplasme. A mesure qu'elles

---

(1) M. P. Duchartre, *Éléments de Botanique*, p. 25 (1877), 2e édition.
(2) Haeckel, *Histoire de la création*.
(3) Sachs, *Traité de Botanique*.

vieillissent, elles deviennent d'un vert plus foncé, parce qu'elles perdent du protoplasme et surtout parce que les grains de chlorophylle s'organisent en abondance dans les cellules.

Les enveloppes des cellules acquièrent alors plus de rigidité. On voit distinctement au microscope qu'elles sont beaucoup plus épaisses que celles des cellules protoplasmiques.

L'analyse chimique justifie encore cette particularité. Elle démontre que les vieilles cellules sont formées d'un réseau épais de cellulose qui s'incruste de matières minérales. Celles-ci sont, pour ainsi dire, le ciment qui consolide l'édifice qui lui procure la force de résister aux agents extérieurs. La silice, la chaux sont les principales matières incrustantes des vieilles cellules. On a vu précédemment dans quelle proportion la chaux augmente dans les feuilles anciennes ; l'ensemble de mes études sur ce sujet me fait admettre que cette base n'a pas de rôle plus important dans la végétation.

IV.

De ce que les jeunes feuilles exhalent pendant le jour de l'acide carbonique, il ne faut pas conclure qu'elles n'ont pas encore la propriété d'expirer de l'oxygène pendant leur exposition à la lumière. Aussitôt que la matière verte est organisée, elle exerce sa fonction spéciale; on peut le prouver par l'expérience suivante.

On met dans une cloche en verre remplie d'eau chargée d'acide carbonique quelques rameaux portant des feuilles récemment épanouies, et l'on expose l'appareil au soleil. En peu de temps on s'aperçoit que ces organes se couvrent d'une infinité de petites bulles, surtout sur leurs faces inférieures. Peu à peu ces bulles se détachent, se réunissent à la partie supérieure de la cloche, et, si l'on fait l'analyse du

fluide élastique recueilli, en reconnaît que c'est de l'oxygène [1].

La quantité d'oxygène que l'on obtient ainsi varie selon l'âge, la constitution des cellules des feuilles et la proportion de chlorophylle qu'elles renferment.

Au contraire, que l'on place de jeunes organes semblables aux précédents dans une cloche contenant de l'air atmosphérique et qu'on les expose au soleil, on constate, ainsi que je l'ai démontré bien des fois, qu'elles absorbent de l'oxygène et qu'elles exhalent de l'acide carbonique. Comme, d'après l'expérience précédente, leur chlorophylle agit déjà dans un sens inverse, on a donc la preuve *directe* que dans leur premier âge les feuilles sont le siége de deux fonctions (respiration et assimilation) qui s'exercent simultanément pendant le jour. Si dans cette première période la plante répand sans interruption de l'acide carbonique, c'est parce que, en ce moment, l'acte respiratoire prédomine chez elle : *la chlorophylle n'a pas encore la capacité de retenir et de décomposer tout l'acide carbonique produit par cet acte* [2].

A mesure que les feuilles grandissent, cette capacité augmente, on voit diminuer l'acide carbonique, et bientôt la plante adulte exposée à une lumière suffisante retient

---

[1] Personne n'ignore que c'est par ce procédé que Bonnet, Priestley, Sennebier, Ingenhousz ont commencé l'étude des fonctions des feuilles.

[2] Dans un précédent Mémoire, je disais :

« La limite où les plantes cessent de répandre ostensiblement de l'acide carbonique pendant le jour est variable selon les espèces, J'en ai trouvé qui manifestent cette propriété pendant un certain temps. d'autres la perdent rapidement. On peut classer dans la première catégorie une plante vivace, commune dans nos jardins au printemps, le *Diclitra spectabilis*, et dans la seconde les jeunes feuilles de betteraves.

» La raison de cette particularité est bien simple : les jeunes feuilles de betteraves sont, même en naissant, d'un vert foncé, qui atteste qu'elles sont riches en chlorophylle. Au contraire, celles du Diclitra renferment à la même époque moins de chlorophylle et nécessairement plus de protoplasme. »

non-seulement tout le gaz acide émanant de sa respiration, mais elle en puise encore en abondance dans l'air atmosphérique.

On a prétendu qu'à toutes les époques de sa vie la feuille répand en dehors d'elle-même du gaz acide carbonique, même lorsqu'elle est exposée aux rayons du soleil.

On a cherché à expliquer ce fait de différentes manières; j'ai pensé qu'il fallait avant tout vérifier s'il est exact.

Ayant isolé dans une cloche en verre une branche feuillue et verte sur laquelle je veux expérimenter, je fais couler l'aspirateur, afin d'enlever tout l'acide carbonique qui pourrait se trouver dans l'air confiné sous cette cloche. Les boules de Liebig renferment une dissolution de potasse caustique qui retient l'acide carbonique de l'air aspiré.

Cette précaution prise et l'appareil étant exposé aux rayons du soleil, on verse de l'eau de baryte sur un petit filtre placé dans l'entonnoir fixé au-dessus de la cloche. Cette eau se répand dans la soucoupe mise à l'intérieur de la cloche, et, quand il y en a une quantité suffisante, on ferme le robinet.

J'ai fait en premier lieu une expérience de ce genre, au mois d'août, avec une branche de *Laurocerasus*, qui à cette époque n'avait que des feuilles adultes. En prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter les causes d'erreurs et atténuant surtout l'éclat des rayons solaires qui auraient pu brûler les feuilles, j'ai constaté que pendant toute la journée l'eau de baryte est restée limpide, c'est-à-dire que ces feuilles n'ont pas répandu dans leur atmosphère une quantité appréciable d'acide carbonique.

Des expériences semblables effectuées avec d'autres plantes, notamment avec une Fritillaire (*Fritillaria imperialis*) qui n'avait pas produit de fleurs, m'ont donné des résultats semblables.

Il résulte de ces observations que les feuilles qui ont atteint l'âge adulte n'exhalent plus d'acide carbonique lorsqu'elles sont exposées aux rayons du soleil, ou au moins à une lumière suffisante qui les environne de toutes parts. Toutefois, il ne faudrait pas conclure qu'elles ont perdu alors la faculté de respirer, dans une certaine mesure : *le gaz acide qu'elles produisent est retenu en ce cas par la chlorophylle qui l'empêche de se répandre au dehors de leurs tissus.*

On peut prouver que les choses se passent de cette manière en transportant la plante dans l'obscurité ; alors, l'action de la chlorophylle étant suspendue, les feuilles (on l'a prouvé surabondamment) ne dégagent que de l'acide carbonique.

Il n'est même pas nécessaire que les feuilles adultes soient placées dans l'obscurité complète pour exhaler de l'acide carbonique ; ainsi que je l'ai démontré autrefois, il suffit de les transporter dans un appartement qui n'est éclairé que par des fenêtres latérales pour neutraliser *en partie* l'influence de la chlorophylle et voir apparaître pendant le jour de l'acide carbonique.

Il ne faudrait pas croire toutefois que la fonction de la chlorophylle cesse de s'exercer aussitôt que la feuille, par suite de l'affaiblissement de la lumière, commence à répandre dans l'atmosphère une faible quantité d'acide carbonique. On se rappelle que M. Boussingault, par des expériences ingénieuses, a prouvé que, même dans de la lumière diffuse, les feuilles continuent d'absorber de l'acide carbonique et d'exhaler de l'oxygène. Il faut admettre conséquemment que les deux fonctions propres à ces organes (la respiration et l'assimilation) continuent de s'exercer simultanément ; mais que, par suite de l'affaiblissement de la lumière, le pouvoir réducteur de la chlorophylle diminuant proportionnellement, celle-ci est de moins en moins capable de retenir l'acide carbonique émanant de la respi-

ration. Cette impuissance de la chlorophylle n'est absolue que dans l'obscurité complète.

Le pouvoir respiratoire des feuilles est dépendant surtout de la chaleur. J'ai eu bien des fois l'occasion de constater que pendant le jour, alors qu'ils sont maintenus dans la lumière diffuse d'un appartement, ces organes peuvent exhaler plus d'acide carbonique que pendant la nuit, si, dans ce dernier cas, la température s'est sensiblement abaissée.

On sait, du reste, que la plupart des plantes jaunissent lorsqu'on les maintient dans une chambre, surtout si celle-ci est peu éclairée. En cette situation, elles sont incapables de réparer les pertes de substance qui résultent de la combustion qui s'opère constamment en elles.

Cependant il y a des plantes adultes qui, placées dans l'appareil décrit ci-dessus, exhalent pendant le jour, lorsqu'elles sont exposées au soleil, des quantités sensibles d'acide carbonique; mais, si l'on y regarde de près, on découvre la raison probable de cette anomalie apparente.

En examinant les différentes parties d'une plante, on voit qu'elle possède, pendant le temps de sa croissance, des rameaux portant des feuilles anciennes et à leurs extrémités des feuilles jeunes, plus pâles et riches en protoplasme. Or, ainsi que nous l'avons vu, celles-ci exhalent pendant le jour de l'acide carbonique. On conçoit donc que, si l'on fait l'expérience indiquée avec une plante ainsi conformée, et surtout si elle est munie de bourgeons prêts à s'épanouir, elle puisse laisser échapper du gaz acide qui est attiré et fixé par l'eau de baryte placée dans la cloche avant d'être réabsorbé par l'ensemble des feuilles de la plante.

Ces expériences sont très-délicates et elles exigeront de ma part, pour en élucider toutes les conditions, un nouvel examen minutieux et circonstancié. Il me suffit, pour le moment, d'attester qu'on ne peut admettre, d'une manière

générale, que les feuilles des végétaux exposés à la lumière du soleil répandent de l'acide carbonique à *toutes* les périodes de leur existence.

Dans des recherches de cette nature, il importe d'opérer sur des plantes dont les tiges sont vertes, car on sait que les parties ligneuses dépourvues de chlorophylle expirent constamment de l'acide carbonique.

On voit, d'après ce qui précède, que tous les phénomènes que manifestent les feuilles des végétaux dans leurs rapports avec l'atmosphère s'expliquent clairement du moment qu'on admet le dualisme et la simultanéité des fonctions essentielles à leur vitalité, c'est-à-dire la respiration et l'assimilation du carbone.

V.

Des recherches dont je viens de donner les résultats et de toutes celles que j'ai fait connaître depuis plusieurs années on peut tirer les conclusions suivantes.

Les feuilles des végétaux, dans leurs rapports avec l'air atmosphérique, sont le siége de deux fonctions distinctes :

Par leur protoplasme, elles absorbent l'oxygène et elles produisent constamment de l'acide carbonique, c'est-à-dire qu'elles respirent.

Par leur chlorophylle, elles inspirent, au contraire, pendant le jour seulement du gaz acide carbonique, et elles expirent de l'oxygène.

Dans le premier âge le protoplasme prédomine dans les cellules, la chlorophylle y est peu abondante; aussi, pendant toute cette période, la fonction respiratoire l'emporte-t-elle sur la fonction chlorophyllienne, et conséquemment les feuilles exhalent de l'acide carbonique sans interruption.

A mesure que les feuilles grandissent, le protoplasme diminue, la chlorophylle augmente; aussi voit-on s'atté-

nuer rapidement chez elles la capacité d'émettre pendant le jour du gaz acide carbonique; bientôt elles ne dégagent plus que l'oxygène. Ce n'est désormais qu'en les plaçant dans l'obscurité, ou au moins en atténuant l'éclat de la lumière, c'est-à-dire en suspendant plus ou moins l'action de la chlorophylle, qu'on peut mettre en évidence l'effet de la respiration.

Il n'y a donc chez tous les êtres qu'une seule et véritable respiration, et elle est la même pour tous. Le rôle que joue la chlorophylle est d'un ordre différent, c'est un acte d'assimilation.

Ce n'est pas la première fois qu'on émet cette doctrine, mais je pense que jusqu'à présent elle ne reposait pas sur des preuves suffisantes ([1]). Dorénavant il ne me paraît plus possible d'en méconnaître l'exactitude; aussi faut-il espérer qu'on cessera bientôt d'enseigner, ainsi qu'on le fait à peu près partout, que les plantes jouissent de deux respirations, une pour le jour, l'autre pour la nuit, et que ces respirations sont d'un sens inverse. Il est temps que cette théorie erronée disparaisse de la Science, pour faire place à la vérité expérimentale fondée sur une longue et persévérante observation des faits.

Je ferai remarquer, en terminant, combien la Chimie est utile pour découvrir les lois de la vie des êtres. Privée de ce secours, la Physiologie végétale ne serait qu'une science de conjectures et d'hypothèses.

([1]) Mon savant collègue, M. Garreau (de Lille), a fait sur le même sujet, il y a environ trente années, des expériences importantes dont les conclusions ont été méconnues, pour ainsi dire, jusqu'aujourd'hui.



EXPÉRIENCES SUR LA COAGULATION DE LA FIBRINE;

Par M. A. SCHMIDT, a Dorpat.

Le corps que j'ai trouvé dans le sérum sanguin, et que j'ai nommé *ferment*, n'est pas consommé par le processus de la coagulation; la chaleur de l'eau bouillante le détruit et le froid n'empêche que son action spécifique sans l'altérer, de même que les sels neutres des métaux alcalins en solution concentrée. Les alcalis et les acides, en faible quantité, empêchent aussi son action; en abondance, ils le détruisent.

Quant aux liquides coagulables de l'économie, le ferment leur manque d'abord. En laissant couler le sang des vaisseaux directement dans de l'alcool, on obtient un extrait aqueux presque complétement inactif sur des liquides protoplastiques. Plus la coagulation par l'alcool se fait tard après la saignée, plus l'efficacité de ces extraits est grande. Le contenu en ferment du sang s'accroît jusqu'à ce que la coagulation de la fibrine apparaisse; à partir de ce moment, elle reste invariable pour diminuer enfin, lorsque la décomposition du liquide aura commencé. L'apparition et l'augmentation du ferment hors de l'économie peuvent être observées le mieux dans le sang de cheval, parce que la coagulation en est très-lente, et mieux si on la ralentit encore, en amenant rapidement le sang à la température de zéro et en le faisant ensuite se coaguler à la température ordinaire.

Quand on mélange de petites quantités de plasma sanguin refroidi (du cheval), prises à intervalles de cinq à dix minutes, avec une solution concentrée de sulfate de magnésium, les liquides obtenus et étendus par de l'eau se coagulent d'autant plus rapidement que le sulfate de magnésium sera ajouté plus tard après la saignée, de ma-

nière que le temps nécessaire pour la coagulation, de trente-six à quarante-huit heures, peut se réduire à quelques minutes. Le plasma de Denis produit dans la durée de la coagulation des différences semblables, selon le moment où l'on en opère le précipité dans du plasma de cheval refroidi par l'addition de sel marin.

Dans du sang de cheval exposé à une température maintenue à zéro, les premières traces du ferment ne paraissent qu'au bout de plusieurs heures, le contenu en ferment du sang s'accroît très-lentement; mais, au bout de trois ou quatre jours, il a augmenté à un degré suffisant pour effectuer la coagulation malgré cette basse température. On voit par là que le froid empêche ou plutôt retarde non-seulement l'action du ferment, mais aussi sa formation dans le sang.

Il en est de même pour les sels neutres de métaux alcalins, parmi lesquels le sulfate de magnésium agit le plus énergiquement. Quand on fait couler du sang de cheval directement des vaisseaux dans une solution concentrée de sel, le plasma séparé des corpuscules du sang présente un liquide qui, délayé dans de l'eau, se coagule d'autant plus vite qu'on a conservé ce plasma plus longtemps. Le sulfate de magnésium retarde le développement du ferment encore plus énergiquement que le froid.

Le ferment se forme dans les globules blancs du sang et de là passe dans le sérum. On peut séparer complétement ces globules du plasma sanguin par la filtration, quand la température du plasma ne dépasse pas zéro. Si l'on emploie un filtre double ou triple, on obtient un liquide limpide et ne contenant aucun corpuscule. Il faut, cela va sans dire, que le sang soit vite refroidi pour que la filtration, qui chaque fois est très-lente, puisse commencer bientôt après la saignée. Il ne faut pas croire que le liquide filtré ne contienne absolument aucun ferment; mais il n'y en a que des traces qui, avec le temps, n'augmentent

pas; aussi ce liquide a-t-il besoin, pour se coaguler, d'un espace de temps de trente-six à quarante-huit heures, même par une température chaude.

Si on laisse dans un endroit frais du plasma de cheval rapidement refroidi et entouré de neige, la plupart des corpuscules blancs tombent au fond du vase et, au bout de vingt à trente heures, on trouve la couche inférieure du liquide, qui est grise et riche en cellules, transformée en un disque de fibrine, tandis que le reste du plasma, qui contient peu de cellules, est encore liquide et demeure un ou deux jours dans cet état. Enfin la coagulation commence et avance peu à peu de bas en haut.

Chauffe-t-on passagèrement le plasma refroidi jusqu'à environ 15 degrés, puis, avant que la coagulation ait commencé, le refroidit-on de nouveau rapidement jusqu'à zéro et le filtre-t-on, on obtient également un liquide parfaitement pur de cellules, mais très-riche en ferment et qui, par conséquent, se coagule avec une vitesse presque normale.

Il faut remarquer ici que le sang de cheval frais et promptement refroidi ne contient, d'abord au moins, en fait de substances suspendues dans le liquide, que les corpuscules blancs et rouges. Les masses granuleuses bien connues ne paraissent que beaucoup plus tard et présentent un produit de décomposition des corpuscules blancs. Le froid ralentit cette décomposition et permet, pour cette raison, d'en poursuivre les stades un à un. Le microscope nous apprend que tout d'abord la fibrine n'est formée que de globules sanguins incolores et collés l'un à l'autre; ils ne tardent pas à se décomposer en une masse granuleuse. En même temps, sous l'influence du ferment et d'une substance cellulaire albumineuse, la fibrine proprement dite se sépare renfermant les rudiments granuleux, ainsi que le reste non encore décomposé des cellules.

Le corps albuminoïde globulineux est la substance fibri-

noplastique qui, en majeure partie du moins, provient des globules sanguins non colorés. En effet, le plasma du sang de cheval filtré à zéro n'est pas seulement très-pauvre en ferment et par conséquent se coagule très-lentement, mais encore il donne beaucoup moins de fibrine que le plasma non filtré. Le déficit peut être suppléé par l'addition non de ferment, mais de substance fibrinoplastique. Enfin, de la couche celluleuse restée dans le filtre et lavée avec de l'eau glacée, on peut, au moyen d'une solution de soude très-étendue, extraire une quantité considérable de cette substance albumineuse, mais nullement de substance fibrinogène.

En délayant fortement le liquide avec de l'eau, on peut aussi ralentir la formation du ferment de la fibrine et le passage de la substance fibrinoplastique dans le liquide sanguin, c'est-à-dire qu'on retarde considérablement la décomposition des corpuscules blancs du sang et, par là, la coagulation. A-t-on encore recours à l'action du froid en délayant avec 12 à 15 volumes d'eau *glacée* le plasma amené rapidement à zéro, on obtient les résultats les plus favorables. Dans ce but, on abandonne le plasma sanguin délayé environ vingt-quatre heures à une basse température : les globules vont au fond, puis on décante le liquide et on le filtre pour plus de sûreté. Les sels du sang sont remplacés en ajoutant du sel marin (0,8 pour 100 environ) ou en évaporant l'eau dans le vide pour ramener le contenu en sels à la proportion normale. Enfin on met dans le liquide une quantité quelconque de ferment de fibrine. Ce liquide ne donne en ce cas guère qu'un tiers de la quantité normale de fibrine. Si l'on procède tout à fait de même avec le plasma délayé, sans en séparer les globules incolores, il ne donne pas moins de fibrine que le plasma non délayé normal.

Par une décantation réitérée au moyen d'eau glacée, le sédiment celluleux du plasma délayé peut, en quelques

jours, être débarrassé de toutes les substances du plasma dissoutes. Si l'on y ajoute une quantité très-minime de soude, qu'on filtre quelques heures après et qu'on fasse traverser le liquide filtré par un courant d'acide carbonique, on obtient un précipité de substance fibrinoplastique. Met-on ce précipité sous forme de bouillie humide dans du plasma sanguin délayé et dépourvu de cellules, il s'y dissout à l'instant, même à zéro, et le liquide donne de nouveau la quantité normale de fibrine.

A côté des éléments incolores on aperçoit, dans le plasma du sang de cheval rapidement refroidi, une quantité considérable de cellules tout à fait spécifiques. Elles sont beaucoup plus grandes que les globules blancs eux-mêmes, sont rouges et renferment un noyau. Ce noyau est entièrement recouvert par de gros grains rouges qui, serrés entre eux, sont couchés étroitement dans la substance incolore de la cellule et se dissolvent dans l'eau et dans des acides et alcalis délayés. Tous ces corpuscules périssent sans exception pendant la coagulation, de sorte que, pour les voir et pour observer les différentes périodes de leur destruction, il faut ralentir artificiellement la marche de la coagulation. Ils prennent part à la formation de la fibrine, de la même manière que les corpuscules blancs, auxquels ils ressemblent à beaucoup d'égards; d'autre part, dans leurs rapports avec l'eau, l'acide carbonique, les acides fixes et les alcalis délayés, ils montrent une concordance frappante avec les globules sanguins rouges des oiseaux et des amphibies. On trouve aussi de telles cellules dans le sang d'autres Mammifères, mais avec plus de difficulté et en moins grand nombre que dans le sang de cheval.

Le processus de la coagulation de la fibrine consiste en ce que, sous l'influence du ferment, il se forme, aux dépens du substratum globulineux de la coagulation, un corps albumineux, dont les qualités principales sont les mêmes que celles des corps colloïdes. Comme l'acide sili-

cique colloïde, l'alumine colloïde et l'oxyde de fer colloïde, il est *pecteux* sous l'influence de certains sels, c'est-à-dire qu'il passe à sa modification insoluble, c'est-à-dire en fibrine. La question qu'on se pose sur le rôle que joue ici chacun des deux générateurs de la fibrine reste sans réponse. Mais l'action du ferment peut être facilement séparée de l'action des sels, quoique, sous des conditions normales, elles se rattachent immédiatement l'une à l'autre.

La transformation fermentative se fait avec une vitesse très-différente, d'après la quantité du ferment contenu dans le liquide, et d'après la nature plus ou moins favorable ou défavorable des conditions qui l'accompagnent. Plus elle est avancée, plus les quantités des sels, nécessaires pour le passage à la modification insoluble, sont faibles, et plus le produit est insoluble dans les substances dissolvant l'albumine, c'est-à-dire plus il ressemble à la fibrine ordinaire. On réussit déjà dans les premières périodes de la transformation fermentative à opérer ce passage, par l'addition de sel, dans le plasma sanguin. Le produit est moins solide, moins tenace et moins insoluble que la fibrine ordinaire. La faible quantité de sels contenus dans les liquides de l'économie nous explique pourquoi le produit de la coagulation *spontanée* est le plus insoluble et le plus solide.

D'après différentes méthodes, on peut, et surtout à l'aide de la dialyse, obtenir des liquides contenant les deux générateurs de la fibrine en solution alcaline, pure et saturée avec absence complète de sels. Dans un tel liquide, le processus s'arrête dès la formation du produit de la transformation fermentative. Or, comme cette substance est beaucoup moins soluble que ne le sont les substances globulineuses dont elle s'est formée, dans les alcalis (et dans les acides organiques), il s'en précipite une grande partie en flocons, si tout excédant alcalin a été

évité. Mais la substance séparée par la diminution des alcalis dissolvants ne nous présente pas le produit de la fermentation dans sa modification insoluble, mais dans sa forme soluble. Ces flocons se laissent facilement filtrer et dissoudre dans l'eau, en y ajoutant la quantité nécessaire d'une solution délayée de soude caustique. La solution demeure liquide, mais à l'addition de sel marin (1 pour 100 environ), il se forme en peu de temps une gelée, où la séparation entre le caillot et le liquide ne tarde pas à commencer.

Si, en dissolvant les substances génératrices de la fibrine dans de l'eau, on laisse un excédant d'alcali insignifiant, la transformation fermentative se fait plus lentement, mais le produit ne se précipite en forme soluble qu'après que cet excédant a été neutralisé par de l'acide carbonique ou acétique. Cette expérience faite sur le plasma sanguin réussit aussi, si l'on effectue la précipitation en neutralisant et en délayant, avec de l'eau, peu avant la séparation spontanée de la fibrine.

Les précipités en question se distinguent déjà, par leur aspect extérieur, des précipités globulineux finement répartis et formés des deux générateurs de la fibrine, précipités que l'on obtient en traitant ces liquides de la manière que je viens d'indiquer, avant que le ferment ait commencé à agir.

La solubilité dans le sel marin de la substance fibrinoplastique et de la substance fibrinogène augmente jusqu'à une certaine limite, en proportion du contenu salin de la solution; le maximum dépassé, elle diminue. C'est là-dessus que se fonde la précipitation du plasmin de Denis dans le plasma sanguin, en saturant ce dernier de sel marin. Le précipité globulineux, comme l'on sait, se dissout de nouveau dans l'eau en présence d'une faible quantité de sel marin, ou de tout autre sel neutre d'un métal alcalin, et la coagulation suit immédiatement. Mais

si l'on sature de sel marin le liquide, pendant la transformation fermentative, on n'obtient pas de précipité globulineux (plasmin), mais un précipité plus ou moins ressemblant à la fibrine, absolument insoluble dans les sels neutres de métaux alcalins et d'un aspect grumeleux. Quant aux observations de Denis, il faut se rappeler qu'il maintint le sang liquide d'abord par du sulfate de soude, et n'y ajouta que plus tard le sel marin pulvérisé ; le premier sel ralentit le développement et l'effet du ferment.

Pour l'action du ferment de la fibrine, il est indifférent que les générateurs de la fibrine soient dissous par des substances alcalines ou par des sels neutres des métaux alcalins ; il va sans dire qu'en ce dernier cas la précipitation du produit de la transformation fermentative sous forme insoluble (fibrine) ne tarde jamais à se faire.

Pendant que ce produit est précipité par l'action des sels neutres des métaux alcalins, la transformation elle-même en est retardée ; les alcalis agissent de même contrairement au ferment. Pour effectuer cette action de sels neutres et des alcalis ; il est nécessaire que, dès le commencement, c'est-à-dire avant que l'action du ferment ait commencé, la liqueur contienne un excédant considérable de ces substances. La transformation fermentative, ainsi que la coagulation, est empêchée en partie ou en totalité selon la masse de l'excédant et le pouvoir dissolvant de ces matières sur les générateurs de la fibrine ; et, en tout cas, si elle se fait, elle est retardée. Ainsi, on obtient moins de fibrine que la liqueur n'en pourrait donner sous d'autres conditions, ou même point. Les générateurs de la fibrine conservent, en ce cas, leur nature de substances globulineuses et se précipitent, par le sel marin pulvérisé, sous forme de plasma. On réussit toujours à produire la coagulation de tels liquides, ou à la compléter par une seconde précipitation de fibrine, si l'on neutralise les alcalis, et si l'on ramène le contenu relatif en sels à son état

physiologique. Un excès d'alcali détruit non-seulement le ferment, mais aussi les substances génératrices de la fibrine, en les changeant en substances albuminoïdes insolubles.

Comme la substance fibrinoplastique est plus soluble dans les matières indiquées que la substance fibrinogène, elle cède plutôt à leur influence contraire au ferment. Par conséquent, en présence d'un excédant très-faible, une partie de cette substance, et de cette substance seule, est soustraite à la transformation. C'est régulièrement le cas dans les liquides coagulables de l'économie, où se trouvent toujours de faibles excédants en substances dissolvantes, ce qui est prouvé par le fait que, par la neutralisation de ces liquides, les substances génératrices de la fibrine ne se précipitent pas. La substance fibrinoplastique est une partie constituante régulière des liquides séreux proprement dits, c'est-à-dire des liquides, où a eu lieu une coagulation complète qui emploie entièrement la substance fibrinogène.

Quand un mélange de générateurs de la fibrine se trouve en solution purement acide, le ferment n'y exerce aucune action; quand la solution est faite par des sels, l'addition d'un acide amène la précipitation du mélange. Mais, dans les liquides de l'économie, les conditions de la solution sont tout à fait spécifiques, de sorte que, malgré la présence de sels, les substances globulineuses ne se précipitent pas par l'acidulation. La réaction acide, quand elle est très-faible, n'empêche pas non plus ici la coagulation.

Il faut encore, en terminant, mentionner le fait frappant, que les globules rouges du sang accélèrent à un haut degré, jusqu'à 20 à 30 fois, le processus de la coagulation de la fibrine, ce qu'on peut observer, aussitôt qu'on fait agir une quantité égale de sang rouge défibriné et de sérum de sang sur des liquides protoplastiques ou fibrino-

gènes. Cette différence de l'action des deux liquides est d'autant plus frappante, que les corpuscules rouges du sang ne contiennent point de ferment de la fibrine et qu'ils n'ont aucune influence sur le substratum de la coagulation. Le sang rouge conserve son éminente efficacité, même après qu'on a détruit les corpuscules rouges, soit au moyen de l'eau ou de l'éther, soit en faisant geler et dégeler les liquides.

La substance active des globules rouges, c'est l'hémoglobine. Cette substance, en accélérant à un si haut degré l'activité du ferment de la fibrine, ne subit aucun changement ni aucune perte de son efficacité spécifique; mais elle la perd complétement dès qu'on la rend cristalline, auquel cas il ne se trouve dans l'eau mère des cristaux aucune substance exerçant sur la coagulation de la fibrine une influence analogue à celle de l'hémoglobine non cristallisée.

Les espèces de sang non cristallisables, comme le sang de bœuf, etc., conservent leur efficacité spécifique jusqu'à leur entrée en putréfaction, après qu'on les a soumises exactement aux manipulations, par lesquelles la cristallisation s'effectue dans les espèces cristallisables.

Il y a une quantité d'autres substances qui, de même que l'hémoglobine, ont la propriété de décomposer l'eau oxygénée, en y développant l'oxygène : le charbon d'os pulvérisé et dépuré, le noir de platine, le papier, etc.; cette propriété appartient aussi à un haut degré à l'hémoglobine.

Il est facile de démontrer que l'hémoglobine privée d'oxygène agit sur les liquides plastiques et sur l'eau oxygénée absolument de même que l'hémoglobine contenant de l'oxygène.

LETTRE A M. DUMAS

SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES ET L'AIR PRODUISANT UN MÉLANGE EXPLOSIBLE. EXPLOSION D'UN MOULIN A FARINE.

PAR M. LAURENCE SMITH.

Le 2 mai, une violente explosion eut lieu dans un des grands moulins à farine de Minneapolis, situé sur une des chutes du Mississipi (États-Unis). Ces moulins sont parmi les plus grands du monde, et ils sont mus par un appareil hydraulique. Rien n'avait pu faire prévoir l'explosion ; le toit tout entier de l'immense moulin fut projeté en l'air et les murs s'écroulèrent, ensevelissant sous leurs décombres et tuant un grand nombre d'employés. L'effet de l'explosion s'étendit aux moulins voisins, dont les murs furent renversés, ce qui produisit un terrible incendie et causa la destruction de cinq des plus grands moulins.

Quelle était la cause de cette explosion? Après un mûr examen et les recherches les plus consciencieuses, je reste persuadé qu'elle provenait des matières organiques très-divisées (telles que fleurs de farines, etc.,) répandues dans l'atmosphère, qui ont formé un mélange explosible du même genre que celui qui se produit par la diffusion de l'éther ou de l'alcool dans l'air. Je crois qu'on a déjà observé des faits de même nature sur une moindre échelle.

Ce phénomène mérite la plus grande attention, car il révèle un danger dont on ignorait l'existence dans une industrie importante.

Il est probable que l'inflammation a été déterminée par l'échauffement des meules tournant avec une excessive vitesse.

J'ai pensé qu'il était utile de faire connaître ce curieux accident.

Louisville, 4 mai 1878.

SUR LA SOLUBILITÉ DE LA CHAUX DANS L'EAU;

PAR M. A. LAMY.

Dans son *Nouveau système de philosophie chimique*, publié en 1808, Dalton a signalé le premier ce fait curieux que la chaux est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et a donné les nombres suivants pour représenter cette solubilité à diverses températures :

Température.	Chaux anhydre dissoute dans 100 parties d'eau.
15°,6	$\frac{100}{778}$
54,4	$\frac{100}{972}$
100,0	$\frac{100}{1270}$

En 1821, Richard Phillips (1) reprit les expériences de Dalton, trouva des nombres à peu près égaux à ceux de ce savant, et obtint de plus pour coefficient de solubilité, à une température voisine de zéro, le nombre $\frac{100}{650}$, sensiblement égal à 2 fois $\frac{100}{1270}$, que Dalton avait indiqué comme conséquence de ses propres déterminations. R. Phillips, préoccupé surtout d'expliquer le fait de la diminution de solubilité de la chaux avec l'élévation de température, l'attribua à un surcroît d'agrégation moléculaire que cette base recevait de la chaleur.

Ces travaux des deux savants anglais sont les seuls, à ma connaissance, qui aient été publiés sur la solubilité de la chaux dans l'eau, et les nombres $\frac{100}{778} = 0{,}1285$, $\frac{100}{1270} = 0{,}0787$ du tableau ci-dessus sont ceux que l'on trouve dans tous les Traités de Chimie pour représenter la quantité de chaux anhydre dissoute dans 100 parties d'eau, aux températures de 15 et 100 degrés C.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 213; 1821.

Ayant été conduit à m'occuper du même sujet, à l'occasion de recherches sur la solubilité de la chaux dans les jus sucrés ([1]), je fis, en 1875, une série de déterminations dont je communiquai un résumé à l'Association pour l'avancement des Sciences, à Nantes (le 25 août 1875). Les nombres que j'obtins à zéro, 50 et 100 degrés différaient très-sensiblement de ceux de Dalton; mais un des résultats les plus saillants de mon travail était une irrégularité, une sorte d'anomalie dans la loi des variations des nombres trouvés, comparée à la loi générale de variation des coefficients de solubilité de la plupart des substances minérales connues. Aussi, dans la crainte que cette irrégularité pût être attribuée soit à une saturation incomplète des dissolutions étudiées, soit à un manque de pureté absolue de la chaux essayée, j'annonçai que je me proposais de répéter mes expériences, en employant de l'hydrate de chaux cristallisé, que j'étais parvenu à préparer en quantités notables, et en multipliant encore les précautions pour arriver à la certitude d'une saturation complète des dissolutions, surtout aux basses températures.

Je recommençai donc de nouvelles déterminations dans l'hiver de 1875-1876; mais celles-ci, au lieu de faire disparaître l'anomalie constatée, ne la confirmèrent que davantage. De plus, elles me révélèrent de nouveaux éléments de variations de la solubilité, notamment le temps ou la durée plus ou moins grande du contact de la chaux et de l'eau, dont je n'avais pas tenu suffisamment compte, et plus encore le fait seul de la recalcination de la chaux hydratée.

Pour compléter, autant que possible, l'étude de ces nouveaux éléments, je repris, pour la troisième fois, dans

---

([1]) *De l'état de l'industrie sucrière en France, et de quelques expériences relatives au rôle de la chaux dans la défécation* (*Bulletin de la Société d'encouragement*, t. III, p. 187; 1876).

l'hiver de 1876-77 la plupart des expériences que j'avais exécutées dans le courant des deux années précédentes.

C'est le travail d'ensemble de ces trois années que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

La détermination de la solubilité de la chaux, que l'on pourrait croire au premier abord aussi simple que rapide, présente pourtant des difficultés et exige des précautions que Dalton et Phillips n'avaient pas soupçonnées. Elle m'a conduit à observer un assez grand nombre de faits curieux qui n'avaient pas encore été signalés, et qui, soit dit en passant, montrent que l'étude approfondie du phénomène en apparence le plus simple peut encore donner lieu à des observations nouvelles et intéressantes. J'ai, en effet, reconnu que la nature de la chaux, son mode de préparation, son degré de cuisson, son état d'agrégation moléculaire, la température à laquelle le lait de chaux a été porté, la filtration de ce lait, nécessaire pour obtenir des dissolutions limpides, la recalcination de l'hydrate de chaux, enfin le temps ou la durée du contact de la chaux et de l'eau, sont autant de causes qui peuvent changer sa solubilité d'une manière plus ou moins durable et profonde.

J'indiquerai les précautions que j'ai prises dans l'étude dont il s'agit, avec d'autant plus de détails que le sujet est plus délicat et que les nombres qui seront donnés plus loin accusent non-seulement des variations considérables dans la valeur relative des coefficients obtenus, mais encore une anomalie réelle, inexpliquée, dans la loi ou la courbe qui les représente.

Nature de la chaux ; préparation des dissolutions. — La chaux sur laquelle j'ai commencé par opérer était produite par la calcination de beau marbre blanc bien lavé, puis éteinte soit rapidement par immersion dans l'eau, soit plus lentement par aspersion de ce liquide à la manière ordinaire. Elle était ensuite lavée à 2, 3, 4 et même 5 reprises avec plusieurs dizaines de fois son poids d'eau,

pour enlever les traces de potasse et de sels solubles que le marbre le plus pur contient toujours. Enfin on composait un lait de chaux, dans lequel la proportion de cette base n'était pas moindre que 8 fois et atteignait jusqu'à 50 fois la quantité soluble possible, en volume suffisant pour toutes les déterminations à faire aux diverses températures choisies entre zéro et 100 degrés.

Pour chaque température, on employait 1 ou 2 litres de ce lait de chaux, de manière à pouvoir prélever des échantillons et juger de l'instant où la saturation était complète.

J'ai fait usage aussi de chaux chimiquement pure, préparée à l'aide du nitrate de la manière suivante. Du marbre blanc lavé ayant été dissous dans de l'acide nitrique pur, on a neutralisé la solution avec un petit excès de chaux, et l'on a ensuite décomposé le liquide filtré par du sous-carbonate d'ammoniaque. Le carbonate de chaux résultant a été lavé à plusieurs reprises, et finalement calciné dans un creuset de porcelaine placé au milieu d'un creuset de grès, dans des conditions de temps et de température aussi semblables que possible à celles dans lesquelles on avait calciné le marbre. J'ajoute enfin que j'ai pu faire quelques déterminations avec de la chaux obtenue par la calcination de spath d'Islande bien transparent.

Quelle que fût sa nature, le lait de chaux était exposé dans des flacons fermés, soit au milieu de glace fondante, soit dans un bain-marie d'eau *plus* ou *moins* chaude à une température constante. Tous les quarts d'heure au moins, pendant le jour, souvent toutes les cinq minutes, les flacons étaient secoués, pour remettre l'excès de chaux en suspension dans l'eau. Dans des expériences qui ont duré plusieurs jours consécutifs et même plusieurs semaines, non-seulement à la glace, mais à 10 et 15 degrés, la température n'a pas varié d'un quart de degré le jour et la nuit. On comprendra que j'aie pu maintenir cette constance de

température, si j'ajoute que j'ai eu soin d'opérer pour les basses températures durant l'hiver, et pour les températures moyennes ou relativement élevées au printemps et dans l'été; de plus que je disposais pour mes expériences d'une vaste salle non chauffée, ne recevant jamais la lumière du soleil, et dont la température ne variait que très-peu d'un jour à l'autre.

Filtration. — La filtration du lait de chaux se faisait rapidement dans des entonnoirs doubles au bain-marie, à la température même de la saturation. Quand on opérait à la glace ou au-dessous de 20 degrés, cette condition de constance de la température était des plus faciles à remplir. A zéro, par exemple, on entourait de glace l'entonnoir à filtre, et un autre entonnoir, fermé par le bas, placé intérieurement, recevait également de la glace. Ce dernier n'était enlevé qu'au moment de la filtration, lorsque le filtre et l'entonnoir avaient bien pris la température de la glace fondante. Les résultats rapportés sont d'autant plus exacts que la plupart des expériences à la glace ont été faites l'hiver, comme je l'ai dit, lorsque la température ambiante était très-voisine de zéro.

De même, pour les expériences de 10 à 15 degrés, on a choisi des périodes de temps où la température ambiante était fort peu différente de 10 et 15 degrés. Dans de telles conditions, non-seulement on maintient aisément jour et nuit, dans des bains-marie à double enveloppe en bois, la température voulue, mais on a en outre le grand avantage de filtrer aisément les dissolutions à ces mêmes températures.

Il a été également assez facile de maintenir invariables, de moindre durée toutefois, les températures de 25, 30 et même 45 degrés, en opérant dans une grande étuve vitrée convenablement chauffée.

Mais, lorsque la filtration devait avoir lieu au-dessus de 45 degrés, à 60, 70 degrés et surtout à la température de

l'ébullition, on éprouvait plus de difficulté, à cause de la rapidité du refroidissement. A 100 degrés, on avait soin d'entretenir presque bouillante, dans la double enveloppe de l'entonnoir du bain-marie, une dissolution saturée de sel marin, et, malgré cette précaution, la température du liquide filtré tombait encore à 97 degrés et même à 95 degrés. Seulement, comme la filtration n'exigeait qu'une à deux minutes, l'accroissement de la quantité de chaux dissoute ne pouvait être qu'extrêmement minime.

La cause d'erreur sans contredit la plus grande, celle qui conduit aux nombres les plus discordants sur la teneur en chaux des dissolutions, c'est la filtration même, nécessaire pour obtenir des dissolutions limpides. Je ne l'ai reconnue que lorsque, après avoir fait une première détermination des coefficients de solubilité à diverses températures, j'ai répété mes expériences pour contrôler l'exactitude des nombres que j'avais trouvés.

Il résulte, en effet, de mes observations, que le papier ou la fibre végétale du filtre a la faculté de retenir une portion de chaux de la dissolution, en fixant cette base à la manière dont elle agit sur certaines matières colorantes; l'absorption peut être relativement considérable, ainsi qu'on le verra plus loin; mais elle atteint assez vite un maximum, ou, en d'autres termes, la fibre végétale une fois saturée n'exerce plus d'action décomposante sensible sur une nouvelle partie de la même dissolution [1]. [*Voir* tableau I, p. 153].

---

(1) Une dissolution contenant 1gr,293 de chaux anhydre par litre n'en renfermait plus que le tiers, ou 0gr,431, après filtration sur six doubles filtres, et seulement le sixième environ après nouvelle filtration sur six doubles filtres semblables; l'absorption de chaux totale avait donc été de plus de 83 pour 100.

Mais l'absorption est bien plus grande encore par les fibres animales. Ainsi, tandis que 16 grammes de toile de lin bien lavée à l'acide chlorhydrique faible, et ensuite à l'eau, ont absorbé 30 pour 100 de la chaux d'une dissolution, le même poids de laine blanche, également très-bien lavée, a

Afin d'écarter cette cause d'erreur, à l'origine de mes recherches, j'ai fractionné les produits filtrés dans des flacons séparés, jaugés et numérotés, d'une centaine de centimètres cubes de capacité au moins. L'influence du filtre se faisait sentir jusqu'au n° 4 inclusivement. A partir de ce moment, c'est-à-dire après le passage de 400 centimètres cubes au moins, et à la condition qu'il n'y eût jamais dans le filtre plus de 100 centimètres de dissolution à la fois, la teneur en chaux devenait constante, et l'action du filtre nulle. J'ai vérifié ce fait à plusieurs reprises, en profitant de circonstances favorables, où la température du lait de chaux était restée constante assez longtemps pour permettre à la chaux de se déposer et au liquide surnageant de s'éclaircir presque complétement.

D'ailleurs, dans la suite de ce travail, j'ai pu opérer plus sûrement encore et plus rapidement, en ayant la précaution de laver les filtres au moyen d'une eau de chaux limpide, à la même température et à un degré de saturation très-voisin de celui qu'on devait obtenir. Ce mode d'opération avait en même temps le grand avantage d'économiser le lait de chaux mis en expérimentation.

Essais et analyses. — Dans le but de multiplier les analyses des dissolutions de chaux, sans nuire à leur exactitude, j'ai fait usage de liqueurs titrées d'acide sulfurique, avec les précautions que je vais indiquer.

J'ai d'abord composé une liqueur acide normale, dont 10 centimètres cubes contenaient exactement $0^{gr},1487$ HO, SO^3, représentant $0^{gr},0850$ de chaux anhydre pure. Le

---

produit une absorption supérieure à 80 pour 100 de la chaux de la même dissolution.

Cette influence du filtre sur les dissolutions de chaux n'a pas encore été signalée, que je sache, et elle a dû altérer légèrement les résultats trouvés par différents auteurs relativement aux proportions de chaux contenues dans des dissolutions sucrées. Des essais faits sur des dissolutions de carbonate de soude, de sel marin, de nitrate d'argent, ne m'ont rien donné de semblable.

tournesol avait été purifié, de façon que la quantité employée dans chaque essai de 100 grammes absorbât moins de $\frac{1}{10}$ de division de la burette, soit $\frac{1}{20}$ de goutte de l'acide normal. Cette burette était divisée en dixièmes de centimètre cube, et, comme je pouvais apprécier aisément un cinquième de division, dans des mesures ne comprenant pas moins de 140 à 170 divisions, il en résultait que, de ce chef, je pouvais évaluer la richesse en chaux d'une dissolution avec une erreur plus petite que $\frac{1}{50000}$.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que j'ai eu soin de contrôler fréquemment la liqueur normale en dosant directement à l'état de sulfate ou d'oxalate la proportion de chaux contenue dans 200 à 500 grammes des dissolutions essayées. Dans ce but, je choisissais de préférence les dissolutions les plus riches, c'est-à-dire celles qui avaient été faites à 15 degrés ou à zéro.

Quant aux essais alcalimétriques eux-mêmes, pour rester dans les limites de précision que je m'étais imposées, j'ai dû renoncer à l'emploi des pipettes de jauge, parce qu'elles ne donnent jamais rigoureusement le même poids pour le même volume du liquide mesuré, et j'ai préféré opérer par doubles pesées en prenant, pour chaque essai, le poids de 100 grammes de la dissolution étudiée. J'ai même eu la précaution de faire la correction due à la perte de poids dans l'air du flacon de 100 grammes.

Résultats. — Dans les tableaux qui vont suivre, je donnerai le titre des dissolutions en divisions de la burette, parce que celles-ci me paraissent mieux faire ressortir les différences trouvées, tout en indiquant le rapport de ces divisions à la teneur réelle correspondante en chaux par 1000 grammes de dissolution. On trouvera, d'ailleurs, à la fin du Mémoire, des tableaux donnant, en grammes, la quantité de chaux anhydre contenue dans 1000 grammes d'une solution à diverses températures, depuis zéro jusqu'à 100 degrés.

Influence du filtre. — Je citerai d'abord quelques nombres pour montrer combien est grande l'influence du filtre sur le titre des dissolutions calcaires.

TABLEAU I.

Températures.	N° du flacon contenant la dissolution fractionnaire.	Divisions de la burette ($100^{div} = 0^{gr},085$ CaO).	Quantité de CaO sur 100^{gr} de la dissolution.
0°	1	130	$0^{gr},1103$
	2	150	
	3	160	
	4	163	
	5	163,4	
	6	163	0,1385
15°	1	122	0,1037
	2	144	
	3	152	
	4	152,5	
	5	153	
	6	153,5	0,1305
50°	1	100	0,0850
	2	108	
	3	112	
	4	112	
	5	113	
	6	112,5	0,0956
100°	1	59	0,0501
	2	65	
	3	68	
	4	69	
	5	69	0,0586

Le tableau suivant prouve d'ailleurs que cet effet est à peu près insensible lorsque la limite de saturation est atteinte, surtout si l'on fait attention que les liquides décan-

tés ne sont jamais ni parfaitement clairs ni également louches :

TABLEAU II.

Températures.	Eau de chaux décantée (légèrement louche).	Eau de chaux filtrée (limite atteinte).	Différence.
	div	div	div
0°	164,3	163	1,3
	162,8	161	1,8
10°	156	155	1,0
15°	154	153	1,0
30°	138	137,2	0,8
50°	112,5	112	0,5

Influence de la durée du contact. — La chaux doit rester en suspension dans l'eau pendant un temps suffisamment long, variable avec la température, toutes choses égales d'ailleurs, pour que la dissolution puisse être considérée comme parfaitement saturée. Voici, à ce sujet, des nombres qui montrent que 48 heures suffisent à la température ordinaire, et même à la glace avec des laits de chaux préparés depuis deux mois au moins.

TABLEAU III.

Températures.	Durée du contact.	Divisions de la burette ($100^{div} = 0^{gr},085$ CaO).
15°	3^h	151,2
	6..........	151,5
	24..........	152
	48..........	152,2
	72..........	152
0°	4..........	159
	24..........	163
	48..........	163,2
	72..........	163

Au-dessus de 20 degrés, le temps nécessaire à la saturation est d'autant moindre que la température est plus

élevée. Huit à neuf heures suffisent à 30, 50 et 60 degrés, pourvu, bien entendu, que les dissolutions soient soumises à une agitation fréquente. Enfin la saturation est complète à 100 degrés, après une à deux heures au plus d'ébullition.

Dans des essais comparatifs, j'ai, en effet, trouvé :

1° Qu'à 30 degrés, après huit heures de contact, une solution titrait	div 134
Et après seize heures	134,2
2° Qu'un lait de chaux bouilli durant une heure et ramené ensuite à 20 degrés titrait..............	146
3° Que le même, après deux heures d'ébullition, marquait	146
» trois heures » »	146,3

Le léger accroissement constaté après seize heures à 30 degrés, ou après trois heures à 100 degrés, peut être attribué, au moins en partie, à l'altération du verre.

Causes d'erreur dues à l'altération du verre. — En effet, à la température d'ébullition, on commet une erreur inévitable lorsqu'on fait usage de vases en verre. Ceux-ci sont attaqués, dépolis plus ou moins par l'eau alcaline bouillante, d'où résulte une petite quantité de soude mise en liberté, laquelle contribue à augmenter le titre de la dissolution.

Pelouze a écrit que la potasse diminue la solubilité de la chaux, au point de précipiter cette dernière de ses dissolutions d'une manière presque complète. Cela est vrai quand il y a beaucoup de potasse, mais ne me paraît pas exact lorsque l'alcali est en minime quantité, comme c'est le cas ici. Une très-petite proportion de soude en effet, $0^{gr},0009$, dans 100 grammes d'une dissolution de chaux, accroît son titre d'une division environ de la burette, soit d'une quantité correspondant à $0^{gr},00085$ Ca O [1].

---

[1] Dans 500 centimètres cubes d'eau de chaux titrant $156^{div},6$, on a ajouté $0^{gr},075$ de carbonate de potasse, soit $0^{gr},015$ de sel pour 100 grammes de

Mais, afin de lever toute incertitude sur la valeur des nombres à 100 degrés, en opérant dans des vases en verre, j'ai fait bouillir simultanément pendant $2^h 30^m$ 1 litre environ d'un même lait de chaux dans un vase en verre et dans un vase en argent. Les résultats obtenus avec trois dissolutions différentes ont été les suivants, toutes cor-

---

dissolution. Il y a eu trouble ou précipité faible. Le liquide trouble, mélange des deux alcalis, en partie carbonatés, a titré $163^{div},5$, soit le titre primitif 156,6 augmenté de $6^{div},9$, qui représentent précisément, à très-peu près, l'alcalinité théorique ($7^{div},18$) correspondant aux $0^{gr},015$ de $KOCO^2$ ajoutés. Le titre du même mélange, après filtration *convenable*, pour éliminer le carbonate de chaux produit, *sans altérer la proportion* de chaux, a été 159,6, soit de trois divisions en excès sur l'alcalinité primitive. Il eût dû se retrouver le même qu'avant l'addition du carbonate de potasse, si celui-ci eût été décomposé complétement pour précipiter une proportion équivalente de carbonate de chaux; puis donc qu'il reste un excès de 3 divisions, il faut admettre qu'une certaine quantité de carbonate de potasse, $0^{gr},0063$, peut rester en dissolution dans 100 grammes d'une eau qui contient $0^{gr},134$ de chaux. C'est, en supposant que l'acide du carbonate de potasse ne se partage pas entre la potasse et la chaux, une proportion du sel alcalin 21 fois plus faible que celle de la chaux et 15850 fois plus petite que celle de l'eau.

Lorsqu'on répète les mêmes expériences avec le carbonate de soude, on reconnaît que la différence d'alcalinité est 2 à 3 fois moindre, ce qui revient à dire que le carbonate de soude et la chaux s'excluent plus complétement dans une dissolution que le carbonate de potasse et la chaux.

Voici une autre confirmation de ces résultats :

Dans 100 grammes d'une dissolution de chaux très-limpide et titrant 145 divisions, on fait tomber d'une pipette 4 centimètres cubes d'une dissolution de carbonate de potasse à $\frac{1}{1000}$ (1 gramme de carbonate de potasse pur et sec dissous dans 1000 centimètres cubes d'eau). C'est à peine si la dissolution alcaline, en tombant dans l'eau de chaux, laisse apparaître une trace de trouble, lequel disparaît d'ailleurs très-promptement. Si, au contraire, on verse dans 100 grammes de la même dissolution de chaux moitié moins, ou 2 centimètres cubes d'une dissolution de carbonate de soude pur à $\frac{1}{1000}$, on voit se produire un trouble bien apparent de carbonate de chaux. Comme le premier, celui-ci ne tarde pas à disparaître, surtout par l'agitation, et dans les deux cas la dissolution redevient limpide. Pour arriver à rendre louche d'une façon non douteuse, et égale autant que possible, les deux dissolutions comparées, il faut ajouter en carbonate de potasse environ 8 centimètres cubes, soit $0^{gr},008$, et en carbonate de soude environ 3 centimètres cubes, soit $0^{gr},003$.

rections faites, relatives à l'influence de la pression et au retard d'ébullition dans le verre :

	Vase d'argent.	Vase de verre.	Différence.
1°.........	65,8	66,9	1,1
2°.........	67,5	68,6	1,1
3°.........	67,8	68,8	1,0

On voit que l'accroissement de titre dû à l'alcali enlevé au verre, dans les conditions de temps et de nature de vase adoptées, est 1 division environ ou $0^{gr},00085$ CaO sur 100 grammes. C'est la correction que j'ai appliquée aux diverses déterminations faites à 100 degrés dans les mêmes conditions.

Aux températures de 60 degrés, 45 degrés et même au-dessous, si l'altération est moins sensible, on ne peut cependant mettre en doute qu'elle ne soit réelle, avec la durée plus ou moins longue du contact. L'altération est d'ailleurs assez inégale, comme on sait, selon la nature du verre ; ainsi, tandis que certains flacons, maintenus à 60 degrés pendant neuf et dix-huit heures consécutives, ne perdaient pas sensiblement de leur transparence, d'autres présentaient sur certains points des traces non équivoques de dépoli ou d'irisation.

J'ai essayé de déterminer la grandeur de l'erreur moyenne due à ces altérations, à des températures inférieures à 100 degrés. Par plusieurs essais faits sur 500 grammes d'eau de chaux qui était restée dans les mêmes flacons d'abord à 30 degrés, puis à 60 degrés, pendant trente-six heures, j'ai trouvé que 100 grammes de cette eau, dépouillée complétement de chaux, présentait une alcalinité moyenne représentée par $0^{div},35$, soit $0,35 \times 0^{gr},00085$ de chaux au maximum, et qu'une dissolution restée durant six mois de 10 à 20 degrés et fréquemment secouée dans l'intervalle n'offrait qu'un accroissement moyen de

$$0^{div},15 = 0^{gr},15\ 0,00085\,\text{CaO}.$$

Dans les tableaux résumés à la page 160 on a fait les corrections dues à ces petites causes d'erreur.

Relativement aux résultats obtenus à la température de l'ébullition, il n'est pas inutile de faire observer que ces résultats ont été les mêmes, soit que l'on condensât en partie la vapeur d'eau produite par l'ébullition avec retour au ballon, soit qu'on laissât la dissolution se réduire notablement de son volume par la perte de vapeur.

Mais si, pour un même lait de chaux préparé depuis quelques mois, les temps nécessaires à la saturation complète, normale, aux températures de zéro à 30 degrés, sont ceux que je viens d'indiquer, il n'en est plus nécessairement de même lorsque le lait a été fait récemment, ou lorsqu'il a été porté à l'ébullition, ou seulement chauffé à 45 degrés pendant quelques heures. Dans tous ces cas, on observe une diminution de solubilité plus ou moins passagère ou durable.

Influence d'un échauffement préalable du lait de chaux. — Le tableau IV montre l'effet produit par un simple échauffement de huit heures sur quatre échantillons de laits calcaires.

TABLEAU IV.

N° du lait de chaux.	Température d'observation.	Lait de chaux non chauffé.	Lait de chaux chauffé 8h à 45 degrés huit jours avant.	Différence.
		div	div	div
1...	10	155	152,7	2,3
2...	»	156,3	153,7	2,6
3...	»	165,5	161,4	4,1
4...	»	156,3	156,2	0,1

Remarque. — Les laits de chaux nos 1, 2, 3 étaient préparés depuis une quinzaine de jours seulement. Le n° 4 provenait d'une chaux délayée plusieurs mois; sa solubilité était arrivée à son état normal ou définitif, et l'in-

fluence de l'échauffement a disparu bien vite, si tant est qu'elle ait existé.

Mais si, pour les trois premières variétés, on prolonge la durée du contact non plus trois ou quatre jours, mais plusieurs semaines ou plusieurs mois, la modification due à l'action de la chaleur diminue peu à peu, au point de disparaître à peu près totalement, la dissolution revenant à son titre définitif, c'est-à-dire celui qu'elle acquiert spontanément après plusieurs mois de préparation du lait de chaux. C'est ce que prouve le tableau V qui présente les variations des mêmes laits calcaires, comparés tous à 10 degrés, après un, deux et trois mois de leur préparation.

Les colonnes 2 et 3 du même tableau prouvent en outre qu'avec le temps la solubilité primitive de la chaux non chauffée diminue sensiblement. Nous aurons encore de nombreuses preuves de ce fait dans la suite de ce Mémoire. Doit-on admettre ici un effet de sursaturation proprement dite? Je ne le pense pas. D'abord, je remarque que la chaux n'est pas dans le cas de ces substances salines qui peuvent former aisément des hydrates cristallisés, et par suite donner lieu à des solutions sursaturées. Ensuite, le fait même d'une solubilité croissant avec l'abaissement de température me semble un obstacle à la sursaturation. En effet, lorsqu'on délaye la chaux vive, même dans une grande masse d'eau, comme je l'ai le plus souvent pratiqué, la température de la dissolution s'élève toujours de quelques degrés, de 12 à 20 degrés en général. Dès lors, la quantité de base dissoute doit être moindre qu'aux températures 15 degrés et zéro; par conséquent, en se refroidissant, la solution devrait retenir, à ces températures, moins de chaux qu'à 20 degrés, ou, en d'autres termes, les solutions présenter un état inverse de l'état de sursaturation.

TABLEAU V.

N° du lait de chaux.	Lait non chauffé. 14 septembre 1876.	Lait non chauffé. 7 avril 1877.	Lait chauffé 8h à 45° le 22 novembre 1876. 1er décembre 1876.	Lait chauffé 8h à 45° le 22 novembre 1876. 8 janvier 1877.	Lait chauffé 8h à 45° le 22 novembre 1876. 6 février 1877.
1.......	155	153	152,7	153,1	153,1
2.......	156,3	154,2	153,7	154,2	154
3.......	165,5	163	161,4	162,1	162,8
4	156,3	156,3	156,2	»	»

Il n'est pas inutile de rappeler que l'on a obtenu les nombres des tableaux IV et V après avoir maintenu les laits de chaux au moins quatre à cinq jours consécutifs à cette température. La même remarque s'applique au tableau ci-dessous, qui fait ressortir l'influence de l'ébullition sur la solubilité.

Influence de l'ébullition :

TABLEAU VI.

N° du lait de chaux.	Température d'observation.	Lait de chaux. non bouilli.	Lait de chaux. bouilli 1h et 3h en vase d'argent.	Différence.
1.....	15°	157,3	155	2,3
2.....	15	160,3	156	4,3
3.....	20	155,8	152,6	3,2
4.....	10	156,3	152	4,3

Tous ces laits de chaux, à l'exception du n° 4, étaient de préparation récente, quinze jours au plus. Le n° 1 provenait d'une chaux de marbre cinq fois lavée et recuite; le n° 2, d'hydrate cristallisé également recuit ; enfin le n° 3 était composé avec une chaux de nitrate (1875-1876) aussi recalcinée, mais bouillie une heure dans le verre et non dans l'argent. Quant au n° 4, il provenait de cette chaux dé-

layée depuis plusieurs mois (tableau V), dont la solubilité était arrivée à son état définitif.

On voit que la diminution apparente due à l'ébullition n'est guère plus grande en valeur absolue que celle qui est produite par un échauffement de 45 degrés. Mais elle est plus durable et, pour la plupart des variétés, paraît tout à fait permanente.

L'échantillon n° 4 semble seul faire exception. Ainsi cet échantillon, après avoir bouilli trois heures en vase d'argent le 20 janvier 1875, a titré 152 divisions à 10 degrés, le 31 du même mois. Le 23 mars, il titrait 154^{div}, 8, et le 26, 155 divisions. Or, le titre définitif étant de 156^{div}, 4, la différence en moins n'atteint que 1^{div}, 3, laquelle aurait peut-être disparu après un mois encore de contact.

Quant aux variétés de chaux n° 2 et 3, elles ont été suivies pendant six mois, et au bout de ce temps les différences sont restées profondes. (*Voir* p. 181, tableau XIV).

Influence de plusieurs lavages successifs de la chaux. — Une diminution apparente moins profonde, et surtout moins durable, est produite dans la solubilité par plusieurs lavages successifs de la chaux.

Exemple. — De la chaux dont la dissolution à 18 degrés avait titré, après trois lavages successifs, 149^{div}, 8, n'a plus marqué que 148,5 après six lavages, et 146 après huit. Mais abandonnée au contact avec l'eau durant une douzaine de jours, à des températures variables de 13 à 18 degrés, et fréquemment secouée dans l'intervalle, cette chaux, de nouveau maintenue 24 heures à 18 degrés, a titré 149, nombre bien voisin de 149,8.

Autre exemple. — De la chaux de marbre, trois fois lavée, dont la dissolution titrait 165,5 à zéro, a été lavée encore quatre fois successivement, puis exposée à la température de la glace fondante.

La dissolution a marqué :

Après	24 heures.......	161
»	2 jours........	163,5
»	8 jours........	165
»	14 jours........	165,1

Je rappelle que les laits de chaux, quel que soit le nombre des lavages, contenaient au moins dix fois la quantité de chaux soluble possible.

Dans les deux cas qui viennent d'être rapportés, lorsque la chaux a été bouillie, ou lorsqu'elle a été lavée plusieurs fois successivement, il est à remarquer que toujours les dissolutions s'éclaircissent plus vite par le repos, par suite d'un apparent accroissement de la densité de la chaux en suspension ([1]). Dans le premier cas, la cohésion de la chaux est sans doute augmentée, comme cela a lieu pour des précipités dans de nombreuses circonstances. Dans le second cas, on comprend assez bien que les parcelles de chaux qui se dissolvent les premières ou le plus rapidement sont les plus ténues, tandis que les plus volumineuses, les plus lourdes, résistent davantage aux lavages comme à la solution. La solubilité, sans être en réalité changée, en est seulement rendue plus difficile et plus lente.

La *structure cristalline* du carbonate qu'a fourni la chaux n'a pas d'influence bien appréciable, si je me borne à en juger par les résultats ci-dessous, qui m'ont été fournis par le marbre et par le spath d'Islande, cuits à peu près à la même température, et observés dans les quinze premiers jours de la préparation des laits calcaires ([2]).

([1]) La différence alcalimétrique entre les chaux de marbre brut et la chaux plusieurs fois lavée est toujours très-faible et n'a jamais dépassé plus de $0^{gr},013$ CaO par litre. Il n'en est pas de même de la chaux ordinaire. Ainsi j'ai trouvé, pour une chaux industrielle de très-belle qualité qui sert à la fabrication du chlorure de chaux, une teneur supérieure en alcali et équivalente à $0^{gr},066$ par litre.

([2]) La chaux de spath s'est délitée plus difficilement que celle de marbre. La comparaison faite avec de l'arragonite eût été plus concluante.

TABLEAU VII.

Température.	Chaux de spath.	Chaux de marbre.
10°	157	156,8
15	153,5	153
25	142,2	142
50	113,4	113,4

Le *mode d'extinction* est également sans influence *durable* sur la solubilité. Les comparaisons ont été faites sur de la chaux éteinte par projection graduelle d'eau à sa surface, par immersion directe dans l'eau froide, par hydratation lente sous une cloche renversée sur une cuve à eau, et enfin par la vapeur à 100 degrés. Je rapporterai quelques nombres :

Température.		Extinction de la chaux par immersion dans 50 fois son poids d'eau.	Par aspersion avec peu d'eau.	par la vapeur à 100°.
0°	Après 36 heures...	172,5	173,6	»
	» 8 jours....	170,6	170,9	»
15	Après 36 heures...	159,5	161	»
	» 8 jours....	158	158	»
20	Après 2 jours....	»	146	148
	» 10 jours....	»	146	146

On sait que l'augmentation de volume, ou le gonflement de la chaux qui s'hydrate, peut varier du simple au double selon que cette chaux fixe lentement l'eau, à l'état de vapeur par exemple, sans accroissement notable de température, ou bien qu'elle l'absorbe rapidement avec dégagement de chaleur intense. Dans ce dernier cas, qui est le mode d'extinction ordinaire, la chaleur est si considérable qu'une portion de l'eau absorbée est vaporisée subitement, et que la masse, déjà poreuse elle-même, est transformée

en une poussière impalpable, donnant lieu au boursouflement énorme que l'on constate ([1]). On conçoit dès lors que l'extrême division de la matière rende plus rapide la saturation, par suite on s'explique les petites différences observées dans les premiers jours de la formation des laits de chaux. Mais, afin de rendre les observations comparables, je n'ai opéré très-généralement, comme je l'ai dit en commençant ce Mémoire, que sur de la chaux éteinte par projection directe dans une masse d'eau froide, assez grande pour obtenir du premier coup le degré de dilution nécessaire, et sans que la température de la masse dépassât 20 degrés.

Influence du degré de cuisson. — Lors même qu'on opère avec de la chaux provenant de fragments du même marbre, cuits autant que possible à la même température et durant le même temps, on ne trouve pas toujours des nombres identiques pour la solubilité. Les différences, faibles à la vérité, quoique bien réelles, ne peuvent être attribuées qu'au degré de cuisson qui ne peut jamais être rigoureusement le même pour plusieurs creusets. Dans les nombreuses préparations que j'ai faites, il est arrivé, tantôt que deux chaux cuites à des températures différentes, au moins en apparence, se délitaient ou s'éteignaient de la même manière, tantôt, mais plus souvent, qu'elles se délitaient avec une inégale rapidité. En général, la chaux la plus cuite est celle qui se délite le plus lentement; c'est aussi celle qui présente la plus grande solubilité momentanément. Exem-

---

([1]) Dans certaines industries, où l'on emploie beaucoup de chaux, notamment dans la fabrication du chlorure de chaux sec ou liquide, on remarque qu'une partie de la chaux ne s'éteint pas et constitue avec la partie calcaire non décomposée ce qu'on appelle, en termes d'ateliers, des *grappins* de chaux. Ces grappins peuvent rester à l'abri de la pluie pendant un an sans acquérir la propriété de se délayer aisément dans l'eau. Recuits, ils constituent une chaux décrépitant violemment à l'extinction, mais impropre à faire du chlorure liquide, comme la chaux primitive d'où ils proviennent.

ple : deux échantillons d'un même hydrate de chaux de nitrate ont été chauffés au rouge dans un moufle durant deux heures. L'une des chaux, que j'appellerai n° 1, était un peu plus chauffée, par suite de sa position plus avancée dans le moufle, que la chaux que je désignerai par le n° 2. Délayées dans l'eau froide à raison de 16 grammes par litre et essayées quelques jours après, elles ont titré à 15 degrés : le n° 1, $159^{div},5$, et le n° 2, 158 divisions. Mais la différence de $1^{div},5$ tend à s'effacer avec le temps ; car un nouveau titrage, fait trois semaines après, n'a plus accusé qu'une différence de $0^{div},7$. Une durée de contact plus longue eût peut-être fait disparaître le léger écart restant.

Toutefois, lorsque la durée de la calcination et sans doute la température sont bien inégales, les différences de solubilité deviennent plus grandes et ne disparaissent pas nécessairement après deux mois de préparation des laits calcaires. C'est ce que montre le tableau VII, colonnes 2 et 3. Les nombres compris dans ces colonnes se rapportent à deux échantillons d'un même carbonate de chaux obtenu par la réaction du nitrate sur le carbonate d'ammoniaque, calcinés, le premier à 6 heures, le second à 10 heures, et essayés deux mois après la préparation des laits calcaires.

Tableau VIII.

Tempé-rature.	Chaux de carbonate de nitrate		Chaux de marbre	
	calcinée 6^h.	calcinée 10^h.	calcinée 5^h.	calcinée 10^h.
0°	»	160,7	163	»
10	153,3	154,7	156,6	158
15	149,5	150,5	»	»
30	134	134,8	136	137
45	115,5	116,3	117,3	119
60	98,7	99,3	101	101,5
100	65	66,4	67,7	68,5

Les colonnes 4 et 5 fournissent un second exemple de cette influence de la calcination. Il est remarquable que la moyenne des nombres de ces colonnes donne très-sensiblement ceux de la colonne 5 (tableau X), lesquels représentent la solubilité d'une chaux de marbre arrivée à son état normal.

Influence du recuit de l'hydrate de chaux. — Si des résultats précédents on ne peut conclure à un changement bien réel ou durable dans la solubilité de la chaux, il n'en est pas de même lorsqu'on considère l'effet produit par un recuit ou une simple déshydratation de la chaux à une température rouge. C'est ce que les deux exemples suivants vont mettre en évidence :

1° De la chaux de nitrate qui ne titrait depuis plusieurs mois que 154 divisions au maximum à 10 degrés, soit environ 147 à 20 degrés, a été desséchée, puis soumise à la calcination au rouge peu intense durant deux heures. On en a fait un lait de chaux, à raison de 14 grammes par litre, que l'on a exposé à la température de 20 degrés. Cette température étant à peu près celle du laboratoire à l'époque de l'expérience, j'avais une grande facilité pour la maintenir constante pendant plusieurs jours consécutifs. Or, après deux heures d'agitation suivies d'une nuit de repos, j'ai obtenu le nombre 157, supérieur même à celui qui avait été trouvé pour la solubilité à 10 degrés. Le même lait de chaux a été encore maintenu à 20 degrés durant cinq jours consécutifs, et, malgré cette longue durée de contact, la solubilité a été marquée par 156 ([1]);

2° La chaux étudiée dans ce deuxième cas était celle dont la solubilité, déterminée après plusieurs mois de préparation du lait calcaire, est indiquée tableau X,

---

([1]) Une ébullition d'une heure en vase d'argent a suffi pour faire tomber cette même solubilité à 153,5, déterminée après quatre jours de contact à la même température, 20 degrés.

4e colonne. Recuite pendant six heures au rouge dans un moufle (à côté des carbonates, tableau XIII, 2e et 3e colonne) et essayée dans les mêmes conditions de bain-marie, de température et de temps (4 à 5 mois) ([1]), elle a donné les résultats ci-dessous, 2e colonne du tableau IX. L'effet du recuit de l'hydrate est donc durable.

TABLEAU IX.

	Chaux de marbre	
Température.	naturelle.	déshydratée ou recuite.
0°	162	168,2
10	156,2	162,8
15	152,5	158,2
30	136,3	140,5
45	118,3	121,5
60	101,6	104,2
100	67,6	68,7

Nature de la chaux. — Les chaux pures de diverses origines n'ont pas rigoureusement la même solubilité. Ainsi celle qu'on obtient à l'aide du nitrate de chaux préparé comme il a été dit (p. 147), est moins soluble que celle qui provient du marbre (*voir* tableau X). On remarquera, en passant, que cette différence justifie l'observation faite autrefois par M. Jacquelain, qui avait reconnu que la chaux tirée du nitrate était plus difficilement soluble que celle du marbre ordinaire.

([1]) A été délayée, le 4 novembre 1876 :

	Dates.	Titres.		Dates.	Titres.
A 10 degrés.	14 nov......	164,8	A 15 degrés.	10 nov......	160,8
	25 janv.....	162,7		20 janv.....	158,8
	31 janv.....	163,2		10 mai.....	158,2
	21 février...	162,6			
	10 mai.....	162,9			
A zéro......	7 mai.....	168,2	A 30 degrés.	16 nov......	141,5
	9 mai.....	168,1		17 février...	140,5

Le tableau X donne les titres que l'on peut regarder comme définitifs pour les diverses variétés de chaux comparées, parce qu'ils ont tous été déduits d'observations qui ont duré plusieurs mois.

TABLEAU X.

Température.	Chaux de nitrate. Moyenne de 1876-77.	Chaux de nitrate. Moyenne de 1875-76.	Chaux de marbre. 1876-77.	Chaux de marbre. 1875-76.	Hydrate de chaux cristallisé.
o	div	div	div	div	
0	160,5	160,8	162	163	?
10	154	154,5	156,2	157,3	?
15	150	150,5	152,5	153,3	153,4
30	134,4	134,4	136,3	137,2	139,5
45	115,9	116	118,3	118,8	121,8
60	99	99,5	101,6	102,7	104,5
100	65,7	66,5	67,6	68	68

Courbes de solubilité. — Afin de comparer d'une manière plus saisissante à la vue les nombres inscrits dans les tableaux IX et X ou leurs équivalents exprimés en quantité de chaux contenue dans 1000 grammes, tableau XVII, p. 185, j'ai construit des courbes figuratives I, II et III (*Pl. I*), en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées 100 fois la quantité de chaux contenue dans 1000 grammes de la dissolution. A l'inspection de ces lignes, on remarque d'abord qu'elles s'écartent sensiblement d'une droite; que, de plus, elles ont la même allure et accusent une singulière exception à la forme générale des courbes représentant la solubilité des substances minérales. On voit, en effet, qu'au lieu d'être des branches d'hyperbole plus ou moins voisines d'une droite, lesdites lignes présentent un changement de courbure en deçà de 30 degrés. Après avoir été concaves vers l'axe des x de zéro à 30 degrés environ, elles deviennent convexes en s'éloignant de l'axe des y

depuis 30 degrés jusqu'à 100 degrés. Les courbes figuratives des nombres contenus dans les colonnes 3 et 4 du tableau sont comprises entre les précédentes et leur sont très-sensiblement parallèles. Ce parallélisme de lignes tracées rigoureusement avec les données de l'expérience est tout en faveur de l'exactitude même de ces données.

Il est bien important de noter que l'écart maximum des nombres trouvés pour chaque courbe, à la température de la glace fondante, n'a jamais atteint la moitié de la valeur qui eût été nécessaire pour arriver à une ligne sans changement de courbure. En réalité, sans doute, la grandeur de la double inflexion en question est faible, et c'est à peine si on l'apercevrait en construisant les courbes, à l'échelle adoptée généralement pour figurer la solubilité de la plupart des sels, ainsi qu'on peut s'en assurer en jetant les yeux sur les courbes IV et VI, qui représentent la solubilité de la chaux et du sulfate de potasse à la même échelle (*Pl. I*). Avec un peu de bonne volonté, même en prenant des ordonnées dix fois plus grandes pour la chaux, on admettrait une ligne droite (*Pl. I*, *fig.* 5), en attribuant aux erreurs d'observation l'irrégularité constatée dans les basses températures.

C'est cette irrégularité, que j'avais remarquée dès mes premières déterminations en 1875, qui m'a conduit à multiplier et à répéter mes expériences sur diverses espèces de chaux durant les années 1876 et 1877; mais, l'ayant vue constamment se reproduire sans que je pusse l'attribuer à une insuffisance de saturation aux basses températures, j'ai bien dû finalement l'admettre, sauf à discuter minutieusement les conditions diverses de l'expérimentation, et à rechercher une explication du phénomène, soit dans le mode d'expérimentation, soit dans la nature de l'hydrate de chaux lui-même. D'abord, comme, dans toutes les expériences rapportées, on avait agité fréquemment le lait de chaux, pour obtenir une saturation complète, j'avais pensé

un instant que l'air, en se dissolvant dans le lait calcaire, effet très-marqué surtout aux basses températures, pouvait diminuer la proportion de chaux dissoute; mais, en expérimentant simultanément sur deux flacons, l'un complétement rempli d'un lait de chaux qu'on avait préalablement fait bouillir pendant un quart d'heure, l'autre rempli aux $\frac{9}{10}$ comme d'habitude, on trouva, après huit heures de contact et d'agitation fréquente à 16 degrés, puis douze heures de repos pendant la nuit, que les solutions titraient par décantation :

Celle du premier flacon non aéré.............	149,5
Celle du deuxième flacon aéré et non bouilli...	150,7

Les mêmes flacons, maintenus six heures encore à 16 degrés, le plein ayant été fait dans le n° 1, marquaient après filtration, le n° 1, 149, et le n° 2, 150.

Ainsi l'aération, loin de diminuer la solubilité, semblerait l'accroître, si je n'avais déjà montré (p. 160), que la différence observée est due au fait de l'ébullition préalable du lait de chaux.

Ensuite je me suis demandé si la présence de minimes quantités de carbonate de chaux ne pouvait pas exercer une influence notable sur la grandeur relative des nombres trouvés. Sans doute, dans des expériences où l'on prononce d'après des différences de 100 millièmes, il n'est pas impossible que des causes d'erreur, en apparence négligeables *a priori*, n'aient en réalité une influence capable de produire de minimes différences. Le carbonate de chaux pouvait-il être dans ce cas? Les dissolutions de chaux ne sauraient jamais être privées complétement, quoi qu'on fasse, de ce sel, et parvînt-on à les en dépouiller un moment tout à fait, elles ne tarderaient pas à en être souillées par suite de la nécessité de les agiter et de les maintenir plusieurs heures ou plusieurs jours au

contact de l'air (1). Or le carbonate de chaux, bien qu'extrêmement peu soluble dans l'eau, l'est néanmoins assez ($0^{gr},033$) par litre à 15 degrés, d'après C. Weltzien et W. Hoffmann) pour que sa solubilité soit comparable aux différences trouvées. En effet, en admettant le nombre ci-dessus $0^{gr},033$ ou sa valeur correspondante en chaux $0^{gr},019$, on voit qu'il équivaudrait à deux divisions au moins de notre burette. Mais il faut remarquer, d'abord, que cette solubilité du carbonate ne suffirait pas à expliquer les différences obtenues, lorsqu'il s'agit de chaux de diverses espèces, car on ne voit pas de raison pour qu'un lait se charge de sel calcaire plutôt qu'un autre. Ensuite la solubilité du carbonate est très-probablement beaucoup plus faible dans l'eau de chaux que dans l'eau pure, puisque cette solubilité augmente surtout en présence d'un excès de gaz carbonique. Enfin, même en admettant que cette solubilité du carbonate fût seulement deux fois moindre dans l'eau de chaux, l'accroissement de solubilité de ce sel avec la température, loin de faire disparaître l'anomalie en question, ne ferait que l'accentuer davantage dans les basses températures. Je me crois donc autorisé à conclure que l'irrégularité de la courbe ne peut pas être attribuée à la présence possible du carbonate de chaux dans les dissolutions étudiées. Mais ne pourrait-on pas l'expliquer par une variation d'hydratation de la chaux avec la température? C'est cette dernière hypothèse que je vais examiner.

La chaux n'est pas la seule substance dont la solubilité soit plus grande dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Le sulfate de soude, par exemple, est d'autant plus soluble que la température s'élève davantage, jusqu'à 33 degrés environ; mais, au delà, sa solubilité diminue avec l'élévation de la température. Dans ce cas, le fait d'un maximum de

(1) Malgré la fermeture des flacons, que l'on doit bien ouvrir de temps en temps pour constater si la température des dissolutions reste constante.

solubilité ou le point de rebroussement qu'offre la courbe figurative s'explique aisément. En effet, le sulfate de soude qui cristallise à 33 degrés ou au-dessus est hydraté et présente la composition $NaO, SO^3 + 10 HO$, tandis que le sulfate qui cristallise au-dessus de 33 degrés est anhydre. Ce n'est donc pas le même sel qui est en dissolution, selon qu'on considère des températures au-dessous et au-dessus de 38 degrés.

Je pourrais encore citer l'exemple du nitrate de soude, dont la solubilité offre une grande irrégularité dans le voisinage de zéro. Mais, d'après M. Ditte, cette irrégularité tient à ce qu'au-dessous de zéro le nitrate de soude en excès forme avec l'eau un véritable hydrate $NaO, AzO^5 + 14 HO$, que par suite on est alors en présence non plus d'une simple dissolution saline, comme aux températures supérieures à zéro, mais bien d'un hydrate de nitrate de soude [1].

La chaux rentre-t-elle dans le cas du sulfate ou du nitrate de soude?

On sait, par des expériences de Gay-Lussac, Chompré et Riffault, qui datent de 1807 et de 1816, que la chaux hydratée, CaO, HO, peut être obtenue à l'état cristallisé sous la forme de prismes hexaèdres réguliers, soit en opérant la décomposition du chlorure de calcium par la pile voltaïque, soit par simple évaporation à la température ordinaire d'une dissolution de chaux sous un récipient de verre en présence d'acide sulfurique concentré. On sait de plus, d'après Thenard et Phillips, qu'une dissolution de chaux laisse déposer par l'ébullition des paillettes manifestement cristallisées, mais si microscopiques que leur forme n'est pas déterminable.

Hydrate de chaux cristallisée; sa densité. — En sui-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 1164; 3 mai 1875.

vant plus attentivement ce dernier phénomène, voici ce que j'ai observé. Lorsqu'on fait chauffer graduellement une dissolution de chaux préparée à 15 degrés ou même à zéro, elle ne laisse pas précipiter de la chaux aussitôt que sa température s'élève, comme on l'a dit, mais elle reste sursaturée jusque vers 60 degrés. Au-dessus de cette température, la dissolution paraît se troubler; en réalité ce sont les parois du vase en verre qui la renferme, qui se troublent par le dépôt de cristaux microscopiques, lesquels grossissent au fur et à mesure de l'échauffement de la liqueur. Cet accroissement a lieu même par l'ébullition, de sorte que, en renouvelant la dissolution lorsqu'elle a bouilli pendant quelque temps, il est possible de préparer une notable quantité de chaux cristallisée. Le liquide décanté est parfaitement limpide, et, pour le dire en passant, il suffit de quelques heures d'ébullition pour le ramener au degré de saturation correspondant à 100 degrés, contrairement à une assertion de R. Phillips [1].

Pour préparer une certaine quantité de cristaux purs aussi nets et aussi gros que possible, je me suis contenté de chauffer jusque vers 80 degrés une dissolution de chaux renfermée dans un grand matras à fond plat de 3 litres. Ce vase était complétement rempli de la dissolution et fermé avec un bouchon en caoutchouc que traversait un tube de verre deux fois recourbé, dont la longue branche libre plongeait dans un flacon également rempli d'eau de

---

[1] Un vase dont les parois intérieures se sont tapissées d'une couche de chaux cristallisée par l'ébullition peut être considéré, jusqu'à un certain point, comme inaltérable par l'eau de chaux en ébullition. En effet, un litre d'eau de chaux de marbre trois fois lavée, qui avait bouilli six heures durant dans un tel vase, avec réduction des deux tiers du volume, et qui avait titré 68, n'a laissé, après élimination complète de la chaux, évaporation et calcination jusqu'à siccité en vase d'argent, que $0^{gr},020$ de résidu solide par litre. Ce résidu était à peine alcalin ou contenait au plus 0,000001 d'alcali. Ce fait prouve également que la chaux de marbre est suffisamment purifiée par trois lavages successifs à l'eau distillée.

chaux. De cette façon, le gaz carbonique de l'air ne pouvait avoir accès dans le matras pendant les quelques heures durant lesquelles il était chauffé. Lorsque la dissolution était considérée comme épuisée, on la vidait pour la remplacer immédiatement par une autre saturée à 15 degrés. Ce changement avait lieu avec assez de rapidité pour que les cristaux du matras n'eussent pas le temps d'être altérés sensiblement par le gaz carbonique de l'air. En passant ainsi une soixantaine de litres de dissolution, j'ai pu obtenir une trentaine de grammes de chaux hydratée cristallisée. Celle-ci a été complétement desséchée par une exposition de plusieurs jours sous le récipient de la machine pneumatique en présence de potasse caustique.

Examen des cristaux d'hydrate de chaux obtenus au-dessus de 60 *degrés.* — Les cristaux d'hydrate de chaux ainsi obtenus se présentent, lorsqu'on les examine à la loupe, sous la forme de petits prismes réguliers hexaédriques aplatis, tout à fait semblables à ceux que l'on obtient à la température ordinaire par le procédé de Gay-Lussac. Calcinés au rouge, ils perdent une quantité d'eau représentée très-sensiblement par un équivalent; de façon qu'ils doivent être considérés comme ayant la même composition que la chaux monohydratée de Gay-Lussac. Mais, en présence d'acide chlorhydrique, ils se dissolvent si complétement qu'il faut le secours du microscope pour apercevoir le dégagement de quelques rares bulles gazeuses, d'acide carbonique sans doute.

Cela se conçoit très-bien, si j'ajoute que ces cristaux ne s'altèrent que très-lentement à l'air.

Densité des cristaux d'hydrate de chaux obtenus au-dessus de 60 *degrés.* — J'ai déterminé la densité de cet hydrate à la température de la glace fondante par rapport à une essence de térébenthine rectifiée, redistillée et dont j'ai aussi fixé la densité. Il va sans dire que j'ai pris toutes

les précautions recommandées en pareil cas pour avoir des nombres exacts. Voici les résultats trouvés :

1° Poids de l'essence à zéro..............	gr 8,1150
» du même volume d'eau à zéro.....	9,2375
Densité de l'essence à la glace..........	0,8784[1]
2° Poids de l'hydrate cristallisé...........	5,518
» du même volume d'essence à zéro...	2,168
Densité de l'hydrate par rapport à l'essence.	2,5452
» » à l'eau...	2,236

Densité de l'hydrate cristallisé à la température ordinaire. — Afin de comparer cette densité à celle des cristaux d'hydrate produits à la température ordinaire, j'ai préparé quelques grammes de ceux-ci, en abandonnant durant huit mois, sous le récipient de la machine pneumatique et en présence de chaux vive et de potasse, 3 litres environ d'une dissolution de cet hydrate saturé à 10 degrés. Les cristaux obtenus étaient très-notablement plus transparents, plus brillants et plus gros que les précédents.

Poids des cristaux.....................	gr 1,818
» du même volume d'essence à zéro....	0,713
Densité des cristaux par rapport à l'essence.	2,5497
» » l'eau....	2,239

La différence 0,003 entre les deux densités étant assez minime pour pouvoir être attribuée à des erreurs d'observation, on peut conclure que la densité comme la forme cristalline des deux hydrates est la même.

Solubilité de l'hydrate de chaux cristallisé. — Les observations précédentes sur la solubilité de la chaux ne m'ayan pas fourni d'explication naturelle du fait exceptionnel signalé, j'ai pensé que j'arriverais peut-être à des résultats

---

(1) M. Berthelot a donné, pour la densité d'un échantillon d'essence de térébenthine purifiée et distillée dans le vide, le nombre 0,854 à 15 degrés.

plus réguliers, plus certains en même temps, en opérant sur l'hydrate chimiquement pur que je venais de préparer sous la forme cristalline. J'ai donc recommencé de nouvelles déterminations sur cet hydrate, et simultanément, par comparaison, sur de la chaux de marbre plusieurs fois lavée.

Mais, dans ces nouvelles expériences, j'ai rencontré de grandes difficultés pour obtenir, avec la chaux cristallisée, des solutions saturées aux basses températures. La densité des cristaux, plus que double de celle de l'eau, ne permet pas de les maintenir longtemps en suspension, comme la chaux de marbre éteinte; et, malgré des agitations très-fréquentes durant plusieurs jours, et même plusieurs semaines à la glace fondante, on ne parvient nullement à la saturation.

En effet, après douze jours de glace, la dissolution ne titrait encore que $149^{div},5$, et après vingt-quatre jours que $152^{div},2$, au lieu de 162, minimum probable qu'elle eût pu atteindre. De même, à 10 degrés, on a obtenu $142^{div},3$ après quatre jours, 146 divisions après huit et 148 après seize jours.

Je n'ai pas mieux réussi en essayant de saturer la dissolution par un contact intime et continu de vingt-quatre heures avec des cristaux qui remplissaient un tube environné de glace.

Alors j'ai réduit les cristaux en poudre très-ténue, susceptible de rester plus facilement en suspension dans l'eau, et j'ai recommencé les expériences. Après vingt-deux jours d'agitation du lait de chaux à des températures qui ont varié de 4 à 7 degrés, on a mis et maintenu ce lait rigoureusement à 5 degrés pendant deux jours consécutifs. Titre de la dissolution, après ce laps de temps, $157^{div},7$; même titre après un nouveau contact de six jours. De ces résultats il semble qu'on pouvait conclure que, à la température de 5 degrés, le nombre rond 158 représente bien

la solubilité de l'hydrate cristallisé. Et pourtant ce titre serait encore trop faible, si l'on en juge par le nombre ci-dessous trouvé à 15 degrés. A 15 degrés en effet, et après huit jours de contact, la même dissolution d'hydrate et une dissolution de chaux de marbre, cinq fois lavée, étudiées comparativement, ont donné le même titre, $153^{\text{div}},4$. Mais à 30, à 45 et à 60 degrés, chose bizarre, on a trouvé pour la chaux cristallisée des nombres très-sensiblement plus forts que pour la chaux de marbre (*voir* le tableau XI) :

Tableau XI.

Températures.	Chaux cristallisée.	Chaux de marbre cinq fois lavée.	Différences.
0.............	149,5?	163	+ 15,5 !
5.............	157,7?	160,9	+ 3,2
15.............	153,4	153,2	— 0,1
30.............	139,5	137,1	— 2,4
45.............	121,8	118,8	— 3,0
60.............	104,5	102,7	— 1,8
100.............	68	68	0

Il ressort manifestement de ces nombres que la chaleur, en modifiant l'état d'agrégation moléculaire de la chaux à 30, 45 et 60 degrés, change ou du moins facilite singulièrement sa dissolution. Mais on essayerait vainement de revenir aux températures de 15 degrés et zéro pour trouver un accroissement correspondant à celui que l'on a constaté aux températures supérieures. En effet, le mélange des restes de lait de chaux cristallisée, qui avaient servi aux déterminations ci-dessus, ayant été exposé de nouveau à 15 degrés durant trois jours consécutifs, ne titra plus que 143 divisions au lieu de $153^{\text{div}},4$! Différence énorme, même en admettant qu'elle eût diminué avec le temps et qu'une grande partie dût être attribuée à l'influence, précédemment signalée, de l'échauffement préalable du lait de chaux sur la solubilité.

Après avoir constaté cette sorte de résistance ou de lenteur excessive de l'hydrate de chaux cristallisé à se dissoudre à 15 degrés et au-dessous, j'ai pensé qu'en le calcinant pour le déshydrater, et par suite pour en opérer une plus complète désagrégation moléculaire, je parviendrais plus facilement à atteindre la limite de solubilité. J'ai donc calciné 25 grammes environ de cristaux dans un moufle à gaz, à une température rouge peu intense, en même temps que 100 grammes de chaux de marbre cinq fois lavée. Par sa position dans le moufle, cette dernière fut probablement un peu plus chauffée que la première ([1]).

L'une et l'autre, après une calcination de trois heures environ, jetées dans l'eau, se délitaient rapidement avec crépitations bruyantes, comparables à de petites détonations. Leur échauffement était si instantané et si intense au contact de l'eau, qu'on ne pouvait les éteindre par aspersion sans les voir projetées de tous côtés en petits fragments.

Ces deux espèces de chaux furent délayées dans l'eau, à raison de 14 grammes par litre, c'est-à-dire dans une quantité de ce liquide dix fois moindre que celles qu'elles auraient pu saturer à zéro. Une partie du lait formé fut exposée à la température de la glace fondante, l'autre à 15 degrés pendant trente-six heures. Après le repos de la nuit, on préleva des échantillons qui présentèrent la teneur suivante en chaux:

	Chaux cristallisée		Chaux de marbre cinq fois lavée	
Température.	non recuite.	recuite.	non recuite.	recuite.
0°......	?	172,5	163,0	173,0
15......	153,4	161,0	153,3	159,3

([1]) En opérant à 440 degrés dans un bain de vapeur de soufre, j'ai reconnu que la chaux se déshydrate, mais avec une très-grande lenteur. Il faut une température rouge, comme celle qu'il est possible d'obtenir dans du verre, pour que la déshydratation marche un peu rapidement.

Fort étonné de trouver des nombres si supérieurs à tous ceux que j'avais obtenus jusqu'alors, je me suis demandé s'il ne se produirait pas momentanément ici un phénomène de sursaturation analogue à celui que l'on observe pour le plâtre cuit lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau, au lieu d'employer du plâtre cristallisé, et alors je continuai les observations aux mêmes températures durant huit jours consécutifs. L'ensemble des résultats est compris dans le tableau XII.

TABLEAU XII.

	Chaux de marbre déshydratée ou recuite.		Chaux de marbre cinq fois lavée, déshydratée.	
Durée du contact.	Titre à zéro.	Titre à 15°.	Titre à zéro.	Titre à 15°.
	div	div	div	div
36 heures......	172,5	161	173	159,3
6 fois 24 heures.	172,0	160,7	171,5	159
8 »	171,7	160,2	170,8	157,9

La faible variation de ces nombres pendant six jours et six nuits de contact montre que l'on ne peut guère attribuer leur grandeur relative à un effet de sursaturation. Tout au plus pourrait-on admettre la sursaturation dans les premières vingt-quatre heures ; mais il est bien difficile de supposer qu'elle ne serait pas totalement détruite par soixante-douze heures d'un contact intime entre les particules de l'eau et celles de la chaux hydratée, qui n'est ni cristallisée ni susceptible de cristalliser dans ces circonstances.

Ainsi, pas de doute possible ; l'hydrate de chaux cristallisée et recuite, comme la chaux de marbre ordinaire, peut acquérir au moins momentanément, à zéro et à 15 degrés, une solubilité très-notamment plus grande que celle qu'elle possède avant ce recuit. Nous trouvons ici une confirmation de faits déjà observés et rapportés plus loin. Cet accroissement de solubilité n'est pas limité d'ailleurs aux basses températures, auquel cas l'anomalie signalée eût pu disparaître. En effet, les mêmes échantillons de chaux essayés

à 30 degrés et aux températures supérieures ont donné des nombres tout aussi grands relativement, ainsi que le montre le tableau XIII :

Tableau XIII.

Température.	Chaux cristallisée recuite.	Chaux de marbre cinq fois lavée et recuite.
0°	171,7	170,8
15	160,2	157,9
30	142,3	140,7
45	123,2	121,5
100	68,5	68,7

On remarquera qu'à 30 degrés et au-dessus les nombres du tableau concernant la chaux cristallisée sont à peu près les mêmes que ceux du tableau X ; de plus, qu'à 100 degrés les nombres qui se rapportent aux deux variétés de chaux ne présentent que peu de différence.

C'est une observation générale à faire que, pour toutes les variétés de chaux que j'ai pu étudier, les titres trouvés à 100 degrés n'ont guère varié, toutes corrections faites, que de 66^{div} à 69^{div}, soit de $0^{gr},022$ de chaux anhydre par litre de dissolution. A cette température, il est d'ailleurs bien facile de se tromper d'une division de la burette; de sorte qu'on ne s'écartera pas beaucoup de la vérité en considérant la solubilité moyenne de toutes les variétés de chaux comme sensiblement égale à $0^{gr},57$ CaO par litre ($67^{div},5$).

Il est important de ne pas perdre de vue que les laits de chaux qui ont fourni les nombres du tableau XIII n'étaient préparés que depuis une quinzaine de jours au plus, que le tableau XII, concernant les mêmes laits, prouve que la solubilité diminue sensiblement dans l'espace de huit jours, que, par conséquent, pour pouvoir tirer une conclusion certaine relative à cette solubilité, il faut cher-

cher la limite minima où celle-ci peut descendre après un temps suffisamment long.

J'ai essayé de déterminer cette limite pour deux espèces de lait de chaux dont une partie avait été bouillie en vase d'argent, afin de juger comparativement de l'influence de l'ébullition. Les résultats obtenus dans l'espace de six mois sont compris dans le tableau XIV. Ils corrrespondent tous à la température de 10 degrés.

TABLEAU XIV.

Date de l'essai.	20 mai.	27 mai.	6 juillet.	29 juillet.	4 août.	4 novemb.	30 janvier 1877.
Hydrate cristallisé recuit, délayé le 19 mai 1876.........	166	165	162,8	162,8	»	162,7	»
Même lait de chaux, bouilli 3 heures le 3 juin............	»	»	157,5	157,5	»	157,8	»
Chaux de nitrate recuite, délayée le 28 juillet 1876....	»	»	»	165,6	163,2	163,5	163,7
Même lait de chaux bouilli une heure le 29 juillet......	»	»	»	»	160,1	160,3	158,3

Ce tableau prouve : 1° que l'hydrate cristallisé recuit acquiert au bout de trois mois au plus une solubilité constante, qui est égale à la solubilité de la chaux de marbre purifiée et recuite ; 2° que la même chaux bouillie trois heures a la même solubilité que la chaux de marbre ; 3° que la chaux de nitrate recuite, bouillie ou non, est un peu plus soluble à cette température de 10 degrés que la précédente ; 4° enfin, que, quelle que soit la variété recuite considérée, la diminution de solubilité produite par l'ébullition reste bien permanente, et se trouve ramenée sensiblement à celle de la chaux de marbre ordinaire, au moins si l'on s'en tient à l'intervalle de six mois pendant lequel les essais ont été poursuivis.

Seulement je ne dois pas dissimuler que l'on ne sau-

rait accorder une confiance absolue aux nombres du tableau XIV et aux conclusions qu'on en peut tirer, pour deux raisons : la première, c'est que les nombres en question ont été déduits (pour ménager la provision de laits de chaux) des titres trouvés directement par décantation après quatorze à quinze heures de repos; or, comme je l'ai déjà fait observer ailleurs, les liquides décantés ne sont jamais ni parfaitement ni également limpides, et, malgré le soin que je prenais de noter le degré de limpidité ou de louche, et de faire des corrections en conséquence, par comparaison avec des titres fournis par des liquides filtrés semblables, il y avait nécessairement une cause d'erreur dans ces déterminations, d'autant plus incertaine que des dissolutions en apparence identiques au point de vue de la transparence peuvent présenter une différence qui va jusqu'à une division, par suite sans doute d'un effet de sursaturation. La seconde cause d'erreur résulte de ce que tous les nombres du tableau XIV, à l'exception de ceux des deux dernières colonnes, novembre et janvier, n'ont pas été déterminés directement. Les essais ont été faits à 15 degrés et à 20 degrés, et ce sont les titres trouvés à ces températures qui ont servi à calculer les titres correspondant à la température 10 degrés.

En résumé, les diverses expériences faites sur l'hydrate de chaux cristallisé, tout en présentant certaines lacunes, confirment et le fait que l'ébullition diminue la solubilité d'autant plus que celle-ci a été plus exagérée par le recuit, et l'irrégularité de la loi de solubilité de la chaux, déduite de toutes les observations faites sur la chaux de marbre ou de carbonate de nitrate. Elles semblent prouver de plus, s'il est permis de tirer une conséquence générale des observations faites à la température de 10 degrés, que toutes les variétés d'hydrate de chaux recuites au rouge arrivent après un temps suffisamment long, à une même solubilité, qui serait celle du tableau IX et du tableau XII, 4e colonne.

Enfin l'ébullition aurait pour résultat de faire disparaître promptement l'exagération de solubilité communiquée par le recuit, en ramenant cette dernière à la solubilité normale de la chaux de marbre ordinaire.

J'aurais voulu faire de nouvelles expériences encore plus complètes et surtout plus comparables et de plus longue durée, dans le but d'éclaircir les quelques points de ce Mémoire qui peuvent donner prise à objection. Dans ce but, voici celles que je m'étais proposé d'exécuter dans l'année 1877-78 : J'aurais préparé *en quantité suffisante,* dans des flacons en verre aussi inaltérables que possible, divers échantillons de laits de chaux pure, provenant du marbre, du carbonate de nitrate et d'hydrate cristallisés, plus ou moins fortement calcinés, partie bouillis en vase d'argent, partie déshydratés ou recuits. Tous ces échantillons eussent été observés simultanément à diverses températures, après huit, quinze jours, un mois, deux mois, trois mois, six mois, un an de leur préparation ([1]). Malheureusement la maladie, qui a déjà retardé trop longtemps la publication de ce premier Mémoire, me force à renoncer, au moins pour le moment, à donner à mon travail ce complément d'observations.

Je donne ci-après les tableaux contenant, pour les diverses variétés de chaux que j'ai étudiées, la quantité de cette base renfermée dans 1000 grammes de la dissolution à diverses températures. Les nombres du tableau XV sont comparables, car ils ont été obtenus dans les mêmes conditions de bain-marie, de température et de temps, c'est-à-dire après deux et trois mois de préparation des laits calcaires.

([1]) Des mesures thermiques exécutées selon la méthode de M. Berthelot contribueraient, sans nul doute, beaucoup à élucider la question des modifications lentes du lait de chaux sous l'influence du temps et de la chaleur.

Tableau XV.

Températures.	Chaux de carbonate obtenue du nitrate pur par le carbonate d'ammoniaque 1876-1877.	Chaux de marbre plusieurs fois lavée 1876-1877.	La même chaux de marbre déshydratée ou recuite au rouge.
0°.....	1gr,362	1,377	1,430
10.....	1,309	1,328	1,384
15.....	1,279	1,295	1,345
30.....	1,142	1,158	1,195
45.....	0,985	1,005	1,033
60.....	0,841	0,864	0,885
100.....	0,56	0,575	0,585

Tableau XVI.

Températures.	Chaux de carbonate de nitrate 1875-1876.	Chaux de marbre plusieurs fois lavée 1875-1876.	Chaux cristallisée au-dessus de 60 degrés.
0°.....	1gr,367	1,385	?
10.....	1,313	1,339	?
15.....	1,279	1,303	1,304
30.....	1,142	1,165	1,206
45.....	0,986	1,010	1,035
60.....	0,846	0,873	0,928
100.....	0,565	0,578	0,578

Les nombres des troisièmes colonnes des deux tableaux ci-dessus se rapportent à deux chaux de marbre différentes, étudiées la première en 1875-1876, la seconde en 1876-1877. Les différences qu'ils présentent sont faibles

(1) Les nombres de cette colonne sont la moyenne des deux chaux de nitrate, p. 165, tableau VIII.

et peuvent tenir à une différence réelle dans la nature ou plutôt le degré de cuisson du marbre. Pourtant je ne dois pas dissimuler qu'elles pourraient provenir aussi d'une petite différence dans l'acidité des liqueurs normales, faites à diverses époques, malgré les précautions que j'ai prises pour préparer toujours des liqueurs nouvelles identiques aux précédentes. Il suffit, en effet, d'une bien petite erreur dans le dosage de la chaux d'une dissolution pour en produire une notable dans la détermination du titre alcalimétrique. J'ai dit que le procédé du dosage que j'ai le plus fréquemment employé, comme le plus exact, consistait à évaporer dans une capsule de platine, avec un petit excès d'acide sulfurique, 200 à 400 grammes d'une dissolution exactement titrée, avec la liqueur normale acide, et à bien dessécher au rouge le sulfate résultant. Or, une erreur de 3 milligrammes seulement sur le poids réel de ce sulfate suffit pour produire une différence de près d'une division et demie sur 160.

TABLEAU XVII.

Températures.	Moyenne des chaux de nitrate.	Moyenne des chaux de marbre [1].	Chaux de marbre.	Cristaux d'hydrate recuits dans les quinze jours de préparation du lait calcaire.
o	gr	gr	gr	gr
0....	1,362	1,381	1,430	1,459
10....	1,311	1,342	1,384	1,410?
15....	1,277	1,299	1,348?	1,362
30....	1,142	1,162	1,195	1,209
45....	0,986	1,005	1,033	1,047
60....	0,844	0,868	0,885	0,89?
100....	0,562	0,576	0,584	0,582

[1] Le tableau ci-dessous montre qu'à 15 degrés seulement la solubilité trouvée par Dalton et Phillips est sensiblement celle que nous avons trou-

Tableau XVIII.

Températures.	Chaux de marbre 1875-1876.	La même recuite dans les quinze jours de préparation du lait.	Cristaux recuits dans les quinze jours de préparation du lait.
°	gr	gr	gr
0..........	1,385	1,452	1,459
10..........	1,339	»	»
15..........	1,303	1,342	1,362
30..........	1,165	1,196	1,209
45..........	1,010	1,033	1,047
60..........	0,873	»	»
100..........	0,578	0,584	0,582

Dans ce dernier tableau, à l'exception des nombres de la colonne 2, qui représentent la solubilité après trois mois, les autres, c'est-à-dire ceux des colonnes 3 et 4, ont été obtenus dans les quinze jours de la préparation des laits de chaux ; ils ne peuvent être considérés comme étant arrivés à leur état définitif ; mais, chose remarquable, dans cet état transitoire, ils donnent la même forme de courbe que les nombres trouvés après trois mois de contact.

Explication théorique. — J'ai dit, en commençant ce

---

vée nous-mêmes. Pour les autres températures, les résultats sont très-différents :

Températures.	Nombres trouvés par Dalton.	Phillips.
°		
0.......	1,574	1,538
15,6.....	1,285	1,329
54,4.....	1,029	»
100.......	0,787	0,795

Le tracé graphique de la courbe que ces nombres représentent fait ressortir mieux encore, s'il est possible, les différences. A l'inspection de cette courbe (VII pointillée), on ne peut s'empêcher de reconnaître qu'il a fallu une certaine bonne volonté à Dalton pour conclure des trois nombres trouvés à 15°,6, 54°,4 et 100 degrés que la solubilité à zéro devait être double du nombre 0,787, obtenu à 100 degrés.

Mémoire, que Richard Phillips avait cru pouvoir expliquer le fait que la solubilité de la chaux est moindre à la température de l'eau bouillante qu'à celle de la glace fondante, en admettant que la chaux recevait de la chaleur en surcroît d'agrégation moléculaire. Il se fondait principalement sur les deux observations suivantes : 1° en faisant bouillir une dissolution de chaux faite à froid, celle-ci se séparait en partie sous forme de cristaux ; 2° la dissolution évaporée en partie à la température de son ébullition, et ensuite refroidie, contenait une quantité de chaux beaucoup moindre que celle qu'elle aurait dû retenir.

Une Note de la rédaction, insérée dans le volume des *Annales de Chimie et de Physique,* où a été publié le Mémoire de R. Phillips, a fait une juste critique de cette explication. L'auteur de la Note fait observer d'abord que l'état cristallin de la chaux ne prouve pas plus que son état pulvérulent, l'attraction des molécules étant la même dans chaque cas ; ensuite que, si la chaux est réellement moins soluble à 100 degrés qu'à zéro, il est tout naturel qu'elle se sépare de l'eau à mesure que la température s'élève, en prenant une forme régulière, comme cela arrive en général pour toute dissolution saturée à froid. Quant au fait qu'après l'évaporation à 100 degrés d'une portion de l'eau de chaux le liquide ramené à zéro contient moins de cette base qu'il n'en devrait retenir, l'auteur en trouve l'explication difficile ; mais il émet, et avec raison, des doutes sur l'exactitude de l'observation. En effet, les cristaux d'hydrate de chaux, comme nous l'avons reconnu, ne se dissolvent dans l'eau qu'avec une excessive lenteur, et bien certainement M. Phillips n'a pas agité assez longtemps ces cristaux avec le liquide d'où ils s'étaient précipités pour que la saturation fût complète.

Enfin l'auteur de la Note en question fait remarquer encore que le phénomène d'une moindre solubilité à chaud qu'à froid n'est pas isolé (exemple : le sulfate de soude au-

dessus de 33 degrés); et que, bien que la cohésion des précipités soit augmentée par la chaleur dans un grand nombre de circonstances, on ne peut pas en conclure qu'elle diminue nécessairement leur solubilité. Ainsi le sulfate de magnésie cristallisé se dissout très-rapidement dans l'eau; mais, lorsqu'il a été fondu, il lui faut au contraire un temps si considérable qu'on le croirait presque insoluble. Cependant l'eau finit toujours par en prendre une aussi grande quantité que du sulfate qui n'a pas été fondu.

A l'appui de cette critique et comme preuve directe, je rappelle que mes expériences sur l'influence d'un échauffement préalable du lait de chaux (de 45 et moins de 100 degrés) prouvent que la diminution de solubilité due à la chaleur n'est que passagère, au moins pour la chaux de marbre restée en contact avec l'eau pendant plusieurs mois.

D'après toutes ces considérations, on ne saurait regarder comme exacte l'explication donnée par Richard Phillips. La solubilité de la chaux plus petite à 100 degrés qu'à zéro reste un fait incontestable, dont l'explication, comme celle de bien d'autres, est encore à trouver.

Je résume les faits les plus essentiels contenus dans ce Mémoire :

1° La solubilité de la chaux pure dans l'eau peut varier d'une manière permanente ou passagère, avec sa nature ou son origine, son état d'agrégation moléculaire, la température à laquelle elle a été préparée, sa déshydratation ou recalcination au rouge, la durée du contact avec l'eau, enfin un échauffement préalable plus ou moins élevé et soutenu du lait de chaux.

2° La chaux la moins soluble est celle qui provient du carbonate précipité du nitrate pur au moyen du carbonate d'ammoniaque. La plus soluble résulte de la calcination au rouge des chaux de diverses variétés, hydrate cristallisé, chaux de marbre ou de nitrate.

3° L'hydrate de chaux cristallisé ne se dissout qu'avec une excessive lenteur aux températures voisines de la glace fondante.

4° Plusieurs lavages successifs de la chaux, une simple élévation de température de 30 à 45 degrés du lait calcaire, diminuent momentanément la solubilité, tandis que la déshydratation ou le recuit au rouge l'exagère considérablement et d'une façon permanente.

5° La solubilité est surtout notablement diminuée par une ébullition du lait de chaux soutenue pendant une à deux heures ; l'effet produit ne s'affaiblit avec le temps, pour disparaître à peu près complétement, que si l'on a opéré sur de la chaux de marbre délayée depuis plusieurs mois. L'effet est permanent sur la chaux récente, dont la solubilité est ramenée à celle de la précédente.

6° La solubilité des divers échantillons calcinés plus ou moins fort et longtemps, variable dans l'origine, tend vers une limite qu'elle atteint après une durée de trois à six mois.

7° Pour toutes les variétés, les différences de solubilité sont moins marquées à 100 degrés qu'aux températures ordinaires, et d'ailleurs fort minimes.

8° Les nombres trouvés pour la solubilité à 0°,54 et 100 degrés, sont très-notablement différents de ceux donnés par Dalton et Phillips.

9° Quelle que soit la variété essayée, la solubilité présente de 15 à 45 degrés une singularité représentée graphiquement par une inflexion en sens contraire de la courbe figurative de cette solubilité.

10° Cette sorte d'irrégularité n'est pas due à une différence dans le degré d'hydratation de la chaux au-dessus ou au-dessous de 30 degrés.

11° L'hydrate qui cristallise au-dessus de 60 degrés a la même composition chimique (CaO, HO), la même forme cristalline (prismes aplatis réguliers), et sensiblement la

même densité (2,236) que l'hydrate produit à la température ordinaire (densité 2,239).

12° Enfin la proportion de chaux que renferme une dissolution est très-affaiblie par le fait seul de sa filtration, la fibre végétale du papier absorbant la chaux à la manière dont elle s'unit à certaines substances colorantes.

LÉGENDE DE LA PLANCHE.

I. Chaux du carbonate de nitrate.
II. Chaux de marbre.
III. Chaux de marbre déshydraté ou recuit au rouge (page 185, tableau XVII).
IV. et VI. Chaux de marbre et sulfate de potasse à la même échelle.
V. Chaux de marbre à une échelle dix fois plus grande.
VII. Courbe figurative des nombres donnés par Dalton.



RECHERCHES RELATIVES A LA DÉCOMPOSITION DES SELS MÉTALLIQUES ET A CERTAINES RÉACTIONS INVERSES QUI S'ACCOMPLISSENT EN PRÉSENCE DE L'EAU;

Par M. Alfred DITTE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

D'après les lois de Berthollet, relatives à l'action des acides sur les sels, un acide décompose un sel dans les circonstances suivantes : 1° lorsque cette décomposition peut produire un acide insoluble, ou seulement moins soluble que celui qui agit sur le sel; 2° quand il peut résulter de la réaction un acide plus volatil que celui que l'on emploie; 3° enfin quand il peut se former un sel insoluble,

ou moins soluble que le sel considéré, dans les conditions de l'expérience. Ces lois présentent des applications fréquentes : ainsi, quand on mélange de l'acide sulfurique et du chlorure de baryum, c'est du sulfate de baryte insoluble qui se précipite, de l'acide chlorhydrique volatil qui se produit ; de même, l'acide sulfurique agissant sur du chlorure de plomb devra former du sulfate de plomb insoluble et mettre de l'acide chlorhydrique en liberté. C'est, en effet, ce que l'on constate, mais seulement dans certaines circonstances, et non pas d'une manière absolue ; car si, d'autre part, nous traitons ce sulfate de plomb par une dissolution d'acide chlorhydrique, nous verrons se former du chlorure de plomb, quoiqu'il soit plus soluble que le sulfate, et de l'acide sulfurique sera mis en liberté par l'acide chlorhydrique bien plus volatil que lui. Si donc l'insolubilité d'un sel, la volatilité d'un acide, invoquées par Berthollet comme causes déterminantes de la réaction, jouent en effet un rôle considérable, ce simple exemple nous montre qu'elles ne sont pas les seules causes à intervenir, au moins quand les réactions s'effectuent entre des corps dissous dans l'eau, et que d'autres actions peuvent devenir prépondérantes.

Nous venons de voir qu'une réaction, celle de l'acide sulfurique sur le chlorure de plomb par exemple, peut se produire dans des circonstances où la réaction inverse est également possible ; il en résulte qu'entre les deux réactions inverses capables de prendre naissance au sein d'une même liqueur il s'établit un état particulier d'équilibre qui vient limiter chacune d'elles [1]. L'action exercée par différents

---

[1] Sur les phénomènes d'équilibre qui limitent certaines réactions, *voir* MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Recherches sur les affinités, formation et décomposition des éthers* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 385 et suiv. ; t. LXVI, p. 5 et suiv., p. 111 et suiv. ; t. LXVIII, p. 285). — M. Berthelot, *Limites de l'éthérification* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 883). *Prin-*

acides sur le sulfate de plomb va nous permettre d'étudier de près les réactions de cette espèce, et d'arriver à connaître les lois suivant lesquelles elles s'effectuent. Nous verrons ensuite ces lois s'appliquer à certains cas de l'action réciproque de deux sels.

I. — Sulfate de plomb et acide sulfurique; réaction inverse; acide sulfurique et chlorure de plomb.

Le sulfate de plomb se dissout en grande quantité, dit Berzélius [1], dans l'acide chlorhydrique concentré, surtout à l'aide de la chaleur; la liqueur dépose par refroidissement des cristaux de chlorure de plomb.

L'acide chlorhydrique dissout le sulfate de plomb, plus ou moins, selon sa concentration, en donnant du chlorure de plomb qui se précipite quand on étend d'eau. Il se dissout dans 682 parties d'acide à 10,6 pour 100, dans 106 à 22 pour 100, dans 47,3 à 27,5 pour 100, dans 35 à 31 pour 100 [2].

On voit déjà, et sans se préoccuper de l'exactitude des nombres qui précèdent, que, dans l'action du sulfate de plomb sur une dissolution d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de plomb. Il y a donc là tout autre chose qu'une dissolution simple; ce phénomène plus compliqué demande à être étudié de très-près.

---

cipes généraux de la Thermochimie (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV). — *Etudes et expériences sur les sulfures*, p. 186, etc.

Au sujet de l'étude de la décomposition réciproque de deux sels, *voir* Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXXII, p. 273. — Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 198. — Gladstone, *Philos. Trans.*, p. 179; 1855. — Berthollet, *Statique chimique*; 1803.

(1) Berzélius, *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. IV, p. 78.

(2) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 1084. — Debray, *Cours de Chimie*, 3e édition, t. II, p. 496.

Pour cela, prenons une dissolution titrée d'acide clhorhydrique et mettons-la en contact avec du sulfate de plomb en excès ; quel que soit le titre de cette dissolution, une partie du sulfate de plomb se décompose, il se forme du chlorure de plomb, et de l'acide sulfurique devient libre. A la température à laquelle on opère, une partie du chlorure de plomb se dissout dans la liqueur, l'autre reste mélangée au sulfate en excès. En admettant que la température reste invariable, on aura donc, quand la réaction sera terminée, un précipité formé de sulfate en excès et de chlorure non disssous, puis une liqueur saturée de chlorure de plomb dans les conditions de l'expérience, et renfermant en outre des acides sulfurique et chlorhydrique à l'état de liberté. Étant donnée la très-faible trace de plomb que l'on trouve dans des dissolutions d'acide chlorhydrique assez étendues pour ne pas attaquer le sulfate de plomb avec formation de chlorure, nous pouvons regarder comme négligeable la solubilité du sulfate de plomb dans nos liqueurs, et admettre qu'il ne s'y dissout pas plus que dans des dissolutions de concentration comparables, mais renfermant des acides sulfurique, azotique, etc. Nous reviendrons du reste ultérieurement sur cette question.

Quand la réaction est terminée, on dose dans la liqueur l'acide sulfurique qui s'y trouve : on en conclut la quantité d'acide chlorhydrique qui y reste, puisque la dissolution était titrée; car à ce poids d'acide sulfurique libre trouvé correspond une quantité équivalente d'acide chlorhydrique disparu sous forme de chlorure de plomb ; on dose également le plomb quand il y a utilité à savoir ce que la liqueur saturée de chlorure en renferme. Les quantités d'acide, inscrites dans tous les tableaux qui suivent, correspondent à des acides anhydres et à 1 litre de liqueur.

Voici ce que l'on trouve à la température ordinaire :

Température.	Liqueur initiale HCl.	Liqueur finale HCl.	Liqueur finale SO^3.
°	gr	gr	gr
16............	8,29	8,23	0,07
16............	14,93	14,65	0,31
18............	18,36	17,89	0,51
18............	22,06	21,93	0,69
16............	24,89	23,86	1,13
16............	37,34	33,96	3,71
16............	49,78	42,09	8,44
16............	74,68	53,33	23,39
18............	110,28	58,85	56,39
16............	124,46	60,02	70,66

On voit qu'aux températures voisines de 16 degrés les dissolutions d'acide chlorhydrique attaquent le sulfate de plomb, dès qu'elles contiennent par litre environ 7 grammes de cet acide ; au-dessous de ce titre, on ne trouve que des traces d'acide sulfurique, qui correspondent à la très-petite quantité de sulfate de plomb simplement dissoute dans la liqueur ; plus la dissolution acide est concentrée, plus est considérable le poids de sulfate décomposé. Une fois la réaction terminée, les quantités d'acides sulfurique et chlorhydrique libres se tiennent respectivement en équilibre, le premier ne décomposant pas le chlorure de plomb dissous avec lui, le second n'ayant plus d'action sur le sulfate de plomb inattaqué, et tant qu'on ne change pas les conditions de l'expérience, cet équilibre est stable et la composition de la liqueur invariable : la réaction est d'ailleurs rapidement terminée même à froid, et il suffit d'un contact de vingt-quatre heures au maximum pour qu'il n'y ait plus aucune action entre les matières mises en présence. On peut s'en rendre compte par les nombres suivants :

Température.	Durée de la réaction.	Liqueur initiale H Cl.	Liqueur finale H Cl.	Liqueur finale SO³.
°		gr	gr	gr
22.........	4j	55,14	45,40	10,71
».........	8	55,14	45,84	10,20
20.........	1	55,14	45,07	11,04
16.........	12h	124,46	60,02	70,66
».........	36	124,46	59,08	71,69
».........	60	124,46	58,98	71,72
16.........	1	37,34	33,80	3,87
».........	18	37,34	33,80	3,87

Dans toutes les expériences, le contact entre les matières réagissantes a été maintenu au moins vingt-quatre heures avant l'analyse, et les liqueurs agitées fréquemment; la réaction était donc certainement terminée.

Si maintenant on chauffe chaque dissolution acide à une certaine température, puis qu'après avoir maintenu celle-ci assez de temps pour être sûr que la réaction est complète on répète les analyses, on trouve dans chaque liqueur une quantité de chlorure de plomb dissous d'autant plus grande que la température est plus élevée, puis des acides sulfurique et chlorhydrique libres, en proportions indiquées dans le tableau ci-dessous :

Température.	Liqueur initiale H Cl.	Liqueur finale H Cl.	Liqueur finale SO³.
°	gr	gr	gr
20............	22,57	19,03	2,78
22............	55,14	45,84	10,19
50............	8,29	7,92	0,41
»............	14,93	14,25	0,75
52............	24,89	23,08	1,99
50............	32,73	29,16	3,98
»............	37,33	32,86	4,96
»............	43,65	36,65	7,68
»............	49,78	40,27	10,43
55............	55,14	43,22	13,04

Température.	Liqueur initiale HCl.	Liqueur finale HCl.	Liqueur finale SO^3.
°	gr	gr	gr
53	65,47	47,02	20,24
50	74,67	50,15	26,89
54	109,12	55,00	59,34
52	124,46	57,20	73,70
60	22,05	20,75	1,44
62	55,14	42,46	13,86
62	110,28	54,47	61,19
70	14,93	13,99	1,03
»	18,36	17,13	1,35
»	24,89	23,33	1,71
»	55,14	39,66	16,98
75	8,29	7,80	0,51
72	37,33	32,43	5,38
74	43,65	33,84	10,75
75	65,47	43,89	23,67
»	109,12	51,82	62,83
90	55,14	38,16	18,66
»	74,67	45,58	31,90
100	14,93	13,49	1,58
»	18,36	16,42	2,13
100	24,89	21,98	3,19
»	37,34	30,46	7,55
»	49,78	34,77	16,44
»	110,28	48,22	68,05
»	124,46	50,51	81,08

Nous voyons qu'à mesure que la température s'élève la décomposition du sulfate de plomb est plus complète, et que la quantité d'acide sulfurique libre va en croissant dans la liqueur, tandis que celle de l'acide chlorhydrique libre diminue ; en même temps la dissolution se charge de chlorure de plomb en quantité d'autant plus considérable qu'elle est plus chaude. On trouve, par exemple, en tirant du tableau précédent les nombres relatifs à une même liqueur :

Température.	Liqueur initiale HCl.	Liqueur finale HCl.	Liqueur finale SO^3.
16°	37gr,34	33gr,80	3gr,87
42	»	33,12	4,63
50	»	32,85	4,90
70	»	32,43	5,38
100	»	30,46	7,54

Ici encore la réaction est rapidement complète, et le sulfate de plomb qui reste en excès, quelle qu'en soit la quantité, ne joue aucun rôle, comme l'indiquent les résultats suivants :

Température.	Durée de l'expérience.	Liqueur initiale HCl.	Liqueur finale HCl.	Liqueur finale SO^3.
50°	3h	65gr,47	47gr,63	20gr,24
»	7	»	47,62	20,24
»	On double la quantité de SO^3PbO	»	47,69	20,17
54	5h	109,12	55,00	59,34
»	7	»	55,00	59,34
»	On double la quantité de SO^3PbO	»	55,12	59,27

Supposons maintenant qu'au lieu de faire agir sur un excès de sulfate de plomb une dissolution d'acide chlorhydrique on mette en présence une dissolution d'acide sulfurique avec un excès de chlorure de plomb. La réaction inverse de la précédente va se produire, et il se formera du sulfate de plomb, de telle sorte que la liqueur contiendra encore des acides sulfurique et chlorhydrique à l'état de liberté, et bientôt toute réaction cessera, l'équilibre s'étant établi entre ces deux acides, vis-à-vis du chlorure et du sulfate de plomb. En prenant des dissolutions titrées d'acide sulfurique et y dosant cet acide une

fois la réaction terminée, il est facile d'en déduire la quantité de chlorure de plomb décomposée, et par conséquent le poids de l'acide chlorhydrique libre, qui, à une température déterminée, correspond, dans l'état d'équilibre, à l'acide sulfurique restant dans la liqueur. La quantité de chlorure de plomb décomposée dépend du reste de la proportion d'acide sulfurique que la dissolution contient d'abord. La réaction est toujours complète au bout de vingt-quatre heures, même à la température ordinaire ; les nombres suivants indiquent comment varient les quantités respectives d'acides sulfurique et chlorhydrique qui s'équilibrent en présence d'un excès de chlorure et de sulfate de plomb :

	Liqueur initiale	Liqueur finale	
Température.	SO^3.	SO^3.	HCl.
o	gr	gr	gr
16..............	7,00	0,00	6,40
16..............	8,55	0,10	7,80
16..............	15,39	0,27	13,80
18..............	22,40	0,58	19,71
16..............	25,65	1,17	23,34
16..............	38,48	2,95	32,40
16..............	51,31	6,99	40,42
16..............	76,97	20,03	51,93

Quelle que soit la composition de la liqueur, si l'on élève sa température, on voit en même temps la réaction marcher en sens inverse, c'est-à-dire que la quantité d'acide sulfurique libre augmente à mesure que la dissolution s'échauffe, si bien que la liqueur sulfurique, après être tombée à froid à son titre le plus bas, s'enrichit en acide sulfurique à mesure que sa température s'élève, pendant qu'elle perd une partie de son acide chlorhydrique qui sert à reproduire du chlorure de plomb. Les nombres qui suivent mettent ce fait en évidence.

Température.	Liqueur initiale. SO^3.	Liqueur finale SO^3.	Liqueur finale HCl.
50°	8gr,55	0gr,24	7gr,58
45	15,39	0,45	13,63
52	22,40	0,86	19,39
47	25,65	1,37	22,14
52	38,48	4,66	30,84
40	51,31	8,37	39,16
50	76,97	22,78	49,42
75	8,55	0,48	7,36
80	15,39	0,86	13,26
70	76,97	26,78	45,86
100	38,48	9,43	26,49
100	52,27	14,89	34,09

d'où, en rapprochant, par exemple, les nombres qui se rapportent à une même liqueur :

16°	76gr,97	20gr,03	51gr,93
50	»	22,77	49,42
70	»	26,78	45,86

Ces résultats s'accordent bien avec ceux que fournit la première série d'expériences ; on constate, en particulier, que de même qu'une dissolution d'acide chlorhydrique, contenant au plus 7 grammes d'acide par litre, est sans action sur le sulfate de plomb, de même une dissolution d'acide sulfurique contenant au plus la quantité de cet acide, qui équivaut à 7 grammes d'acide chlorhydrique, ou 7,67, perd tout son acide au contact d'un excès de chlorure de plomb, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique libre ; de plus, si l'on prend, d'une part, une liqueur chlorhydrique quelconque avec un excès de sulfate de plomb, de l'autre une dissolution sulfurique contenant juste la quantité de cet acide équivalente, avec un excès de chlorure de plomb, et si les deux liqueurs sont

à la même température, lorsque toute réaction aura cessé et que l'état d'équilibre sera atteint, elles posséderont toutes deux la même composition en acides libres. Ainsi l'on trouve, selon que l'on part de l'une ou de l'autre des liqueurs :

	Liqueurs chlorhydriques.			Liqueurs sulfuriques.		
	Liq. initiale.	Liqueur finale.		Liq. initiale.	Liqueur finale.	
Tempér.	HCl.	HCl.	SO^3.	SO^3.	SO^3.	HCl.
o	gr	gr	gr	gr	gr	gr
16...	74,67	53,33	23,39	81,80	23,60	53,21
18...	18,36	17,89	0,51	20,22	0,60	17,67
50...	37,33	32,52	5,28	40,80	5,30	32,47
53...	55,14	43,22	13,04	61,00	13,25	43,00
70...	55,14	42,46	13,86	61,00	13,90	42,45
100...	18,36	16,42	2,13	20,22	2,10	16,50
100...	37,33	30,46	7,55	40,80	7,50	30,41

Donc si, à une température donnée, on part d'une dissolution sulfurique ou chlorhydrique, renfermant des quantités d'acides équivalentes, si l'on met la première en contact avec un excès de chlorure de plomb, la seconde avec un excès de sulfate, lorsque toute réaction sera terminée et que l'état d'équilibre sera atteint, ces deux liqueurs contiendront les mêmes quantités libres de chacun des deux acides. Inversement, à une température déterminée, toute dissolution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, mise au contact d'un excès de sel de plomb correspondant, atteindra une composition d'équilibre, et dès lors toute réaction cessera.

Considérons maintenant une liqueur qui, à t degrés par exemple, soit en équilibre, contenant des quantités a et b d'acides sulfurique et chlorhydrique libres, et élevons sa température à t' degrés. Nous savons que sa composition va changer et que les matières en présence réagiront les unes sur les autres, jusqu'à ce que, à t' degrés, on ait atteint un nouvel état d'équilibre, correspondant à des quantités a', b' d'acides libres. Laissons alors refroidir la

liqueur jusqu'à la température *t*. Le chlorure de plomb, qui s'était simplement dissous à chaud, va se déposer et cristalliser par le refroidissement; mais, quelque longtemps que l'on attende, la composition de la liqueur ne reviendra pas aux quantités *a* et *b* d'acides qu'elle contenait avant qu'on l'ait échauffée. Pendant le refroidissement, il s'effectue bien une réaction inverse de celle que l'élévation de température avait provoquée, mais elle s'arrête rapidement; la quantité d'acide sulfurique libre diminue d'abord, et celle d'acide chlorhydrique augmente; mais bientôt les poids de ces deux acides, qui restent en présence, sont capables de se tenir mutuellement en équilibre : dès lors toute réaction doit cesser.

Il existe, en effet, à toute température, une infinité de quantités des deux acides capables d'équilibrer leurs actions respectives, et ces quantités se relient les unes aux autres d'après une loi déterminée. Nous savons que des liqueurs acides, de concentrations différentes, ne présentent pas la même composition finale, lorsque toute réaction a cessé, et lorsque par l'échauffement de la liqueur on a changé les conditions primitives de l'équilibre : tout se passe après refroidissement, comme si l'on était en présence d'une liqueur dont la concentration soit différente de celle de la première, et l'équilibre qui s'établit est précisément celui qui correspond à ce nouvel état de concentration. C'est ce que l'on observe quand, ayant une liqueur de composition initiale donnée, qui a atteint, dans des conditions déterminées de température, son état d'équilibre en présence de sels de plomb en excès, on lui ajoute de l'acide sulfurique, par exemple. On ne retrouve pas, quand la réaction est terminée, une liqueur de même composition que la première. Une portion de l'acide sulfurique ajouté décompose bien du chlorure de plomb, mais en produisant une proportion correspondante d'acide chlorhydrique libre, et bientôt les deux acides en

présence se trouvent en proportions convenables pour équilibrer de nouveau leur action : de là un nouvel état d'équilibre, qui, grâce à l'acide ajouté, correspond à une liqueur initiale tout à fait différente par sa composition de celle que l'on avait d'abord. L'échauffement d'une liqueur produit donc le même effet que l'addition d'une certaine quantité d'acide libre.

Il y a tout avantage à s'aider d'une construction géométrique pour représenter l'ensemble de ces phénomènes. Si l'on prend les températures pour abscisses, et pour ordonnées, d'une part, les quantités d'acide sulfurique libre, de l'autre, les quantités d'acide chlorhydrique libre dans chaque liqueur en équilibre, on obtient deux sortes de courbes fort régulières, qui donnent à chaque température l'état de la liqueur considérée (*Pl. II, fig.* 1). On peut aussi prendre pour abscisses les quantités d'acide chlorhydrique libre, pour ordonnées les poids correspondants d'acide sulfurique, et l'on obtient alors une série de courbes (*Pl. II, fig.* 2), telles que chacune d'elles correspond à une température déterminée. On voit bien ainsi qu'à toute température, à 16 degrés par exemple, il y a, non pas deux quantités seulement d'acides chlorhydrique et sulfurique capables de se tenir mutuellement en équilibre au contact de sulfate et de chlorure de plomb en excès, mais bien une infinité de ces quantités, celles qui se correspondent étant précisément reliées entre elles, par l'équation de la courbe relative à la température que l'on considère.

Une fois que l'on a construit l'ensemble des courbes qui se rapportent aux températures comprises, par exemple, entre zéro et 100 degrés, rien n'est plus facile que de connaître *a priori*, et sans avoir recours à l'expérience, quelles seront, à une température donnée, les quantités d'acides qui se tiendront en équilibre dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique de composition déter-

minée, et mise en contact avec un excès de sel de plomb.

Soit une liqueur renfermant A pour 100 d'acide chlorhydrique, et opérons à t degrés; soient y la quantité d'acide sulfurique que l'on y trouve une fois l'équilibre atteint, x celle d'acide chlorhydrique qui reste libre, on a

$$(1) \qquad x = A - y\frac{36,5}{40} = A - 0,912y.$$

Partons, au contraire, d'une dissolution à B pour 100 d'acide sulfurique à t degrés, et soit x le poids d'acide chlorhydrique libre que l'on y trouve, celui y d'acide sulfurique restant sera

$$y = B - x\frac{40}{36,5} = B - 1,096\,x;$$

si les deux liqueurs contenaient des quantités équivalentes des deux acides, on a

$$B = 1,096\,A;$$

d'où

$$y = 1,096\,(A - x),$$

$$\frac{y}{1,096} = 0,912y = A - x \quad \text{ou} \quad x = A - 0,912y:$$

c'est précisément l'équation (1). Les quantités x et y d'acides, qui sont capables de se tenir en équilibre dans une même liqueur, sont donc reliées entre elles par une relation linéaire, ce qui revient à dire que l'on trouvera sur une ligne droite les valeurs de x et de y qui se correspondent aux différentes températures, dans une liqueur de composition initiale donnée.

Dans l'équation (1), pour $x = 0$, $y = B$; pour $y = 0$, $x = A$; si donc on rapporte aux axes de coordonnées une direction définie par $\tang\alpha = \frac{40}{36,5}$, c'est-à-dire dont le coefficient angulaire soit le rapport numérique des équi-

valents des acides sulfurique et chlorhydrique, puisque, prenant une longueur $OX = A$ correspondant à la composition (A pour 100) de la liqueur examinée, on mène par le point A une parallèle à cette direction, les points où cette droite coupera le système des courbes donneront par leurs coordonnées les proportions des deux acides qui, aux diverses températures, se trouveront en équilibre dans la liqueur considérée; la construction montre, en outre, qu'à une température déterminée il n'y a qu'un seul système de valeurs de x et de y pour une liqueur de composition donnée.

II. — Sulfate de plomb et acide bromhydrique; réaction inverse; acide sulfurique et bromure de plomb.

Si l'on répète les expériences qui précèdent avec de l'acide bromhydrique, le sulfate de plomb est attaqué avec formation de bromure de plomb et d'acide sulfurique, et à une température donnée un état d'équilibre s'établit entre les quantités libres de ces deux acides, tout comme nous l'avons vu avec les deux précédents; le bromure de plomb formé sature la liqueur et l'excès se dépose, mélangé au sulfate de plomb qui reste inattaqué. On voit du reste, par les nombres qui suivent, que la décomposition du sulfate de plomb se fait d'autant plus que la dissolution d'acide bromhydrique est plus concentrée.

	Liqueur initiale	Liqueur finale	
Température.	HBr.	HBr.	SO^3
°	gr	gr	gr
15..........	20,71	20,55	0,012
»	31,95	29,94	0,995
»	47,93	41,68	3,087
»	63,90	51,34	6,243
»	127,80	67,37	29,841

L'examen de ces nombres montre, en outre, qu'à chaque

degré de concentration de la liqueur correspond, comme avec l'acide chlorhydrique, un état particulier d'équilibre, et qu'une liqueur renfermant, par litre, moins de 20 grammes d'acide bromhydrique, est sans action sur le sulfate de plomb qui lui est mélangé.

Si l'on élève la température, les conditions d'équilibre changent, du bromure de plomb se dissout, et, dans les liqueurs un peu concentrées, on voit apparaître, dès qu'on dépasse 50 degrés, une coloration jaune due au brome, qui provient de la décomposition de l'acide bromhydrique par l'acide sulfurique mis en liberté; les mesures sont même impossibles avec une liqueur contenant, par exemple, 200 grammes d'acide bromhydrique par litre, car dès 50 degrés le brome apparaît, et il s'en dégage de grandes quantités sous forme de vapeurs, lorsqu'on chauffe davantage. Voici quelques résultats :

Température.	Liqueur initiale HBr.	Liqueur finale HBr.	Liqueur finale SO^3.
o	gr	gr	gr
50	31,95	30,49	0,720
48	47,93	43,07	2,40
48	63,90	54,31	4,73
50	127,80	75,85	25,65
100	31,95	31,12	0,41
100	47,93	44,46	1,71
100	63,90	56,97	3,42
100	127,80	86,13	20,58

Le refroidissement de la liqueur laisse déposer de belles aiguilles de bromure de plomb beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud; mais, pas plus que dans le cas de l'acide chlorhydrique, la liqueur ne reprend la composition qu'elle présentait avant d'avoir été chauffée, et cela par les mêmes raisons. Ici encore, à une température donnée, il y a une infinité de quantités d'acides bromhydrique et sulfurique capables de se tenir mutuellement en

équilibre, et l'élévation de température donne le résultat qu'on aurait obtenu d'une autre façon, en augmentant, par une addition d'acide bromhydrique, la concentration de la liqueur primitive.

Toutefois les réactions présentent, avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide bromhydrique, une notable différence. On a pu voir, par les nombres qui précèdent, que, lorsqu'on élève la température d'une liqueur bromhydrique, la quantité de sulfate de plomb décomposée diminue au lieu d'augmenter, comme cela se fait avec l'acide chlorhydrique, de sorte que la quantité d'acide sulfurique libre va en diminuant à mesure que la température de la dissolution s'élève, tandis que l'acide bromhydrique va en augmentant; avec une même dissolution on trouve, par exemple :

Température.	Liqueur initiale HBr.	Liqueur finale HBr.	Liqueur finale SO^3.
16°	63gr,90	51gr,34	6gr,24
48	»	54,31	4,73
100	»	56,97	3,42

En partant d'une solution d'acide sulfurique mise au contact d'un excès de bromure de plomb, on produit le phénomène inverse, et l'acide sulfurique libre que l'on trouve dans la liqueur y diminue à mesure qu'on l'échauffe davantage.

Avec les résultats qui précèdent, on peut, comme au cas de l'acide chlorhydrique, construire deux ordres de courbes. Celles qui correspondent à des températures données tournent leur concavité vers l'axe de l'acide bromhydrique, comme c'était le cas avec l'acide chlorhydrique, mais elles se relèvent moins brusquement; de plus, en raison de ce fait, que la quantité d'acide sulfurique libre diminue à mesure que la température s'élève, les courbes sont écartées de l'axe horizontal, d'autant plus

qu'elles correspondent à une température plus basse. Ici encore on peut, une fois les courbes construites, déterminer immédiatement quelle sera, dans des conditions données, la composition d'une liqueur qui, ayant d'abord en acides sulfurique ou bromhydrique une concentration donnée, a été mise en contact avec un excès du sel de plomb correspondant. On se servira pour cela de droites coupant le système des courbes, et parallèles à la direction définie par

$$\tan g\alpha = \frac{SO^3}{HBr} = \frac{40}{81}.$$

Les points d'intersection de chaque droite avec les courbes donneront, par leurs coordonnées, les quantités d'acides libres qui se tiendront réciproquement en équilibre dans une liqueur dont la composition initiale est indiquée par l'un des points d'intersection de la droite avec les axes de coordonnées, et à une température caractérisée par la courbe à laquelle appartient le point considéré (*Pl. II, fig.* 3).

III. — Sulfate de plomb et acide iodhydrique; réaction inverse; acide sulfurique et iodure de plomb.

Une dissolution d'acide iodhydrique colore immédiatement en jaune le sulfate de plomb avec lequel on la met en contact; il se forme de l'iodure de plomb, et de l'acide sulfurique est mis en liberté. La liqueur se sature d'iodure de plomb, et l'équilibre s'établit : tout se passe comme dans les deux cas qui précèdent. Si l'on chauffe les dissolutions, la quantité d'acide sulfurique libre y diminue à mesure que la température s'élève, tandis que l'on voit augmenter celle d'acide iodhydrique correspondante. Il y a donc une proportion de sulfate de plomb décomposée, d'autant plus petite que la température est plus haute. Voici le résumé des résultats obtenus :

Température.	Liqueur initiale HI.	Liqueur finale HI.	Liqueur finale SO^3.
°	gr	gr	gr
15	45,57	10,45	10,97
52	»	13,74	9,95
100	»	19,88	8,03
15	68,36	6,89	19,21
50	»	11,94	17,63
100	»	19,62	15,23
15	91,14	2,89	27,58
51	»	9,48	25,52
100	»	19,80	22,29

L'iodure de plomb se dissout d'autant mieux que la température est plus élevée, et les liqueurs concentrées le déposent en paillettes par le refroidissement; la décomposition du sulfate de plomb est la plus grande avec les dissolutions concentrées et froides, si bien qu'une liqueur contenant par litre 91 grammes d'acide iodhydrique arrive à n'en plus contenir que 3 environ, après avoir été mise en contact avec un excès de sulfate de plomb à la température de 15 degrés.

Les deux espèces de courbes qui représentent géométriquement l'ensemble du phénomène se construisent toujours de la même façon; celles qui, établies avec les quantités d'acide iodhydrique libre comme abscisses et l'acide sulfurique correspondant comme ordonnées, représentent les quantités de ces acides qui s'équilibrent à une température donnée et les relient entre elles, sont très-sensiblement des lignes droites. Elles sont inclinées sur l'axe horizontal, très-peu et en sens inverse des courbes relatives aux acides chlorhydrique et bromhydrique; de plus, elles se relèvent beaucoup et se rapprochent de la position parallèle à l'axe de l'acide sulfurique, et d'autant plus que la température à laquelle elles correspondent est plus élevée. L'état d'équilibre d'une liqueur quelconque de composition déterminée est représenté, à toute tempé-

rature, par les coordonnées des points d'intersection de ce système de droites avec d'autres droites parallèles entre elles, et à la direction donnée (*Pl. III, fig.* 4) par

$$\tang \alpha = \frac{SO^3}{HI} = \frac{40}{128}.$$

IV. — Sulfate de plomb et acide fluorhydrique; réaction inverse.

Cet acide n'attaque pas le sulfate de plomb; des dissolutions, contenant par litre 27, 36 et 54 grammes d'acide fluorhydrique, mises en contact avec du sulfate de plomb, à des températures comprises entre 15 et 100 degrés, ne contiennent pas traces d'acide sulfurique, même après vingt-quatre heures de contact.

Si l'on compare l'action exercée par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sur le sulfate de plomb, et l'action inverse de l'acide sulfurique sur les chlorure, bromure et iodure de ce métal, elles peuvent donner lieu à quelques remarques générales. Nous sommes là en présence de réactions limitées par les réactions inverses et, par conséquent, de phénomènes particuliers d'équilibre. Cet état d'équilibre s'établit, dans tous les cas, entre l'acide sulfurique provenant du sulfate décomposé et l'hydracide qui reste dans la liqueur; dans tous les cas aussi, nous trouvons que les quantités d'acide qui se tiennent respectivement en équilibre à une température donnée sont en nombre infini et qu'elles sont variables avec le degré de concentration des liqueurs employées. Ces quantités sont reliées entre elles par l'équation d'une courbe, qui se modifie graduellement dans sa courbure et dans sa position quand on va de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique. Enfin, une fois les courbes établies, on peut déterminer dans chaque cas la composition qu'acquerra une liqueur donnée, à une température connue,

après qu'elle aura été mise en contact avec un excès du sel de plomb correspondant, et cela, comme on l'a vu, au moyen de droites parallèles à une direction fixe inclinée sur l'axe horizontal d'un angle, dont la tangente est le rapport numérique des équivalents de l'acide sulfurique et de l'hydracide considéré.

L'absence d'action de l'acide fluorhydrique sur le sulfate de plomb le sépare ici des trois autres acides, à côté desquels il est d'usage de le placer.

ACTION DU SULFATE DE PLOMB SUR LES SELS.

On sait, d'après Berzélius, que le sulfate de plomb est décomposé à l'ébullition par les sels alcalins, dont les acides forment avec l'oxyde de plomb des sels peu solubles ; l'acide sulfurique s'unit à l'alcali : tel est le cas des carbonate, chromate, oxalate de potasse; mais il est difficile et rare d'arriver à une décomposition complète ([1]). Le sulfate de plomb se dissout dans les sels ammoniacaux (azotate, chlorure, tartrate, etc.) ; le carbonate de soude le décompose par voie sèche ou par voie humide ([2]). Nous allons examiner ces actions avec soin.

V. — Sulfate de plomb et chlorure de sodium; réaction inverse, sulfate de soude et chlorure de plomb.

Quand on ajoute à une solution moyennement concentrée de sel marin du sulfate de plomb précipité, délayé dans de l'eau, il se dissout en quantité notable par l'agitation de la liqueur qui reste limpide et s'échauffe légèrement ; il se forme du sulfate de soude et du chlorure

---

([1]) Berzélius, *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. IV, p. 78.
([2]) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 1085.

de plomb. Ce dernier demeure quelque temps dissous dans la liqueur qu'il sursature; mais, au bout de quelques heures, il s'est déposé en majeure partie sous la forme de cristaux qui tapissent les parois du vase. Ce fait se présente avec des liqueurs de concentration très-différente, et, d'autre part, l'action du sulfate de soude sur le chlorure de plomb dissous donne lieu à une formation de sulfate de plomb et de chlorure de sodium. Il résulte de la possibilité de ces deux réactions inverses l'établissement, dans chaque liqueur, d'un état particulier d'équilibre. Quand on opère à la température ordinaire, la réaction est complète au bout de vingt-quatre heures, et il n'est pas utile de prolonger davantage le contact. On prend une dissolution titrée de sel marin et l'on y ajoute un excès de sulfate de plomb sec, puis on dose l'acide sulfurique dissous à l'état de sulfate de soude; on en conclut la quantité de sel marin qui est restée inattaquée. Les nombres ci-dessous montrent que l'action du chlorure de sodium sur le sulfate de plomb est bien moins énergique que celle qu'exerce l'acide chlorhydrique dans des circonstances analogues.

	Liqueur initiale	Liqueur finale	
Température.	NaCl.	NaCl.	SO^3NaO.
15° après 12 heures.....	300gr	266gr,66	40gr,91
15 » 30 ».......	300	266,41	41,10
10.................	200	186,90	16,02
10.................	180	169,20	13,20
10.................	100	98,00	2,45
10.................	50	49,91	0,18

Ces nombres, exprimés en grammes, sont toujours rapportés aux sels anhydres et à 1 litre de liqueur.

Il est à noter que le sel marin diminue la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau. En effet, si l'on prend une solution saturée à froid de chlorure de plomb, elle donne immédiatement un précipité lorsqu'on lui ajoute du chlo-

rure de sodium. Ce précipité est formé de paillettes cristallines, et il se dissout à chaud pour se déposer de nouveau par le refroidissement de la liqueur. Il ne se forme, dans ces circonstances, aucune combinaison double des deux chlorures; il ne s'en forme pas davantage quand on chauffe et que l'on évapore la liqueur. Dans ce cas, il se dépose d'abord des lames cristallisées de chlorure de plomb pur, puis ensuite des cristaux confus de sel marin.

Quand on chauffe les liqueurs, leur état d'équilibre change. Il se dissout du chlorure de plomb plus soluble à chaud qu'à froid et l'on y trouve, une fois l'équilibre atteint, des quantités de sulfate de soude et de sel marin bien différentes de celles qui s'y rencontraient d'abord; le phénomène est donc tout à fait analogue à celui que l'on a observé avec les hydracides. De même, les liqueurs refroidies ne reviennent pas à leur composition primitive, ni à l'état d'équilibre correspondant à la première température. Ici encore nous allons trouver à une température donnée une infinité de quantités de sel marin et de sulfate de soude capables de se tenir mutuellement en équilibre, dans une liqueur saturée de chlorure de plomb.

Lorsqu'on dose le sulfate de soude dans les liqueurs chaudes, il n'y a pas à craindre d'erreur due à la solubilité du sulfate de plomb. En effet, dans des dissolutions même bouillantes, de sulfate de soude ou de chlorure de plomb, le sulfate de plomb ne se dissout pas en quantité sensible: dans le premier cas, on ne trouve pas de plomb; dans le second, pas d'acide sulfurique. Voici les résultats trouvés pour les températures supérieures à 10 degrés :

Température.	Liqueur initiale NaCl.	Liqueur finale NaCl.	Liqueur finale SO^3, NaO.
°	gr	gr	gr
24	300	270,89	36,15
48	300	282,40	21,49
48	200	191,34	10,56

Température.	Liqueur initiale NaCl.	Liqueur finale NaCl.	SO³, NaO.
55°	180gr	173,10gr	8,35gr
65	100	98,35	2,05
90	300	288,80	14,02
100	300	289,60	12,75
100	200	193,00	8,62
100	180	174,70	6,52
100	100	98,65	1,50
100	50	49,93	0,09

On voit que, si l'on considère une liqueur, à mesure que la température s'élève et qu'elle dissout une quantité plus considérable de chlorure de plomb, la quantité de sulfate de soude qu'elle renferme diminue, et il se reforme du sulfate de plomb. Ainsi l'on trouve, en rapprochant les nombres relatifs à la même dissolution :

Température.	Liqueur initiale NaCl.	Liqueur finale NaCl.	SO³NaO.
15°	300gr	266,66gr	40,91gr
24	»	270,89	36,15
48	»	282,40	21,49
90	»	288,80	14,02
100	»	289,60	12,75

Les courbes, qui figurent l'ensemble des états d'équilibre des liqueurs aux diverses températures dans l'action du sel marin sur le sulfate de plomb ou dans l'action inverse, se construiront comme dans le cas des acides, en prenant pour coordonnées les quantités de sel marin et de sulfate de soude qui se tiennent réciproquement en équilibre. Les quantités de ces sels que l'on trouverait à une température fixée dans une liqueur donnée, qui a épuisé son action sur un excès du sel de plomb correspondant, s'en déduiraient toujours de la même manière, au moyen de droites, qui,

partant d'un point indiqué par la composition même de la liqueur que l'on étudie, traversent le système des courbes de température en restant toutes parallèles à la direction (*Pl. III, fig.* 5), définie par

$$\tan g\alpha = \frac{SO^3NaO}{NaCl} = \frac{71}{58,5}.$$

Cette propriété du sel marin, que nous retrouverons du reste dans d'autres chlorures, conduit à conclure qu'il n'est pas possible de doser le plomb à l'état de sulfate dans une liqueur renfermant des chlorures; la présence de ces sels amenant la décomposition partielle du sulfate de plomb, on n'obtiendrait que des résultats inexacts.

VI. — Sulfate de plomb et chlorure de potassium; réaction inverse, sulfate de potasse et chlorure de plomb.

Quand on traite une dissolution de chlorure de potassium par un excès de sulfate de plomb, celui-ci est attaqué, il se forme du sulfate de potasse et du chlorure de plomb, qui, si la liqueur est froide, se dépose en majeure partie; si elle est chaude, une notable quantité s'en dissout pour se déposer en cristaux lors du refroidissement de la liqueur, et dans ces circonstances, il ne se forme pas de combinaison double des deux chlorures, pas plus que lorsqu'il s'agit du chlorure de sodium.

Ces liqueurs renfermant beaucoup de chlorure de plomb, il a dû se former nécessairement du sulfate de potasse en quantité équivalente. Or, ce qui paraît très-singulier au premier abord, on n'en trouve dans la dissolution qu'une quantité très-faible et hors de toute proportion avec le poids de chlorure de plomb formé. Que l'on opère à froid ou à chaud, le phénomène est le même, et l'on ne trouve que très-peu de sulfate de potasse dans la liqueur, quand le sulfate de plomb est en excès. Voici quelques résultats comme exemple :

Température.	Liqueur initiale KCl.	Liqueur finale SO^3, KO.
°	gr	gr
15	312	0,97
60	312	1,27
100	312	1,94
De 15 à 100°	200	Beaucoup de chlorure de plomb, mais traces seulement de sulfate de potasse.
De 15 à 100°	100	

Pour comprendre ce qui se passe ici et pour découvrir la raison qui rend le phénomène si différent de ce qu'il est avec le sel marin, il convient d'examiner d'abord quelques propriétés d'une combinaison particulière du sulfate de potasse avec le sulfate de plomb.

Ce composé s'obtient avec la plus grande facilité quand on fait bouillir du sulfate de plomb précipité avec une dissolution de sulfate de potasse; après ébullition, on filtre; la matière séchée présente la composition suivante :

		Théorie.
SO^3	33,87	33,47
Pb O	46,76	41,86
KO	19,37	19,67
	100,00	100,00

ce qui lui attribue la formule (SO^3, PbO), (SO^3, KO). Ce sel double se produit également à froid, mais la réaction est plus lente. Il est décomposé par l'eau suivant les lois de la dissociation par l'eau et de la manière que j'ai indiquée à propos d'autres sels ([1]).

A toute température, il cède à l'eau une quantité bien déterminée de sulfate de potasse, et de telle sorte qu'une solution qui en contient une proportion moindre, le décompose jusqu'à ce qu'elle revienne à ce titre, tandis qu'une liqueur plus concentrée au contraire, mise en contact avec

([1]) *Recherches sur la décomposition des sels métalliques par l'eau* (*Annales de l'Ecole Normale supérieure*, 2e série, t. IV, mars 1876).

du sulfate de plomb à la température considérée, lui cède du sulfate de potasse pour former du sel double, jusqu'à ce qu'elle n'en renferme plus que la quantité qui mesure à cette température la dissociation du sel double par l'eau. Cette quantité de sulfate de potasse, qui doit se trouver dans l'eau pour l'empêcher de décomposer le sulfate double, est faible : elle est par litre de $3^{gr},5$ à 10 degrés, $4^{gr},9$ à 15 degrés et $15^{gr},5$ à 100 degrés.

La présence dans l'eau de sels dépourvus d'action sur le sulfate de potasse ne change rien à la décomposition, mais il n'en est plus de même avec le chlorure de plomb. Si à 15 degrés, par exemple, on ajoute à la liqueur un excès de ce chlorure, la quantité de sulfate de potasse dissous diminue brusquement et devient par litre égale à $0^{gr},9$; à 100 degrés elle se réduit à $1^{gr},8$ environ.

Ainsi la présence du chlorure de plomb dans l'eau n'empêche pas la dissociation du sel double, mais elle modifie la composition des liqueurs. Si l'on étudie la décomposition de ce sel à diverses températures par de l'eau pure d'une part, et de l'autre par de l'eau toujours saturée de chlorure de plomb, on trouve, dans chaque cas, des proportions de sulfate de potasse constantes à une température donnée, mais bien différentes entre elles. On trouverait nécessairement des résultats différents encore, si l'eau, au lieu d'être constamment saturée de chlorure de plomb, en contenait des quantités variables, l'état d'équilibre qui s'établit dans les liqueurs variant avec les proportions respectives de sulfate de potasse et de chlorure de plomb qui s'y trouvent.

Cela posé, considérons une liqueur renfermant par litre 300 grammes, par exemple, de chlorure de potassium et introduisons-y, à la température ordinaire, une très-faible quantité ($4^{gr},13$ par litre) de sulfate de plomb : il se dissout presque immédiatement à froid, et la liqueur devient limpide; mais, au bout de quelques minutes, il se forme un

dépôt blanc floconneux de chlorure de plomb pur. La liqueur séparée de ce précipité dépose encore, au bout de quelques heures, du chlorure de plomb pur en petits cristaux adhérents aux parois : tout le sulfate de potasse formé reste donc dans la liqueur pendant que le chlorure de plomb, d'abord dissous de manière à former une dissolution sursaturée, est en majeure partie déposé lentement. Ajoutons alors à la liqueur une nouvelle quantité ($4^{gr}, 13$) de sulfate de plomb : il ne disparaît pas, mais peu à peu il change d'aspect, et si, au bout de trois ou quatre heures, on le sépare de la liqueur pour le traiter par l'eau bouillante, il se dissout presque entièrement en ne laissant qu'une très-faible quantité de sulfate de plomb inaltéré. Le sulfate de plomb ajouté s'est donc encore transformé en chlorure, et le sulfate de potasse correspondant est resté en dissolution, ce que l'on constate sans difficulté.

Ajoutons, pour la troisième fois, du sulfate de plomb à cette liqueur saturée de chlorure de plomb et renfermant du sulfate de potasse, on verra bientôt la quantité de ce dernier sel diminuer dans la liqueur par suite de la formation du sulfate double de potasse et de plomb, et, si l'on ajoute en même temps du chlorure de plomb en excès, la quantité de sulfate de potasse libre que l'on trouvera sera celle qui correspond à la dissociation du sulfate double par l'eau saturée de chlorure de plomb, c'est-à-dire $0^{gr}, 89$ à 13 degrés et $1^{gr}, 7$ à l'ébullition.

Dans cette expérience, on enlevait au commencement le chlorure de plomb à mesure qu'il se formait ; si, au lieu d'opérer ainsi, on ajoute à la dissolution de chlorure de potassium une petite quantité de sulfate de plomb, puis qu'on abandonne la réaction à elle-même, le sulfate de plomb disparaît, en donnant du sulfate de potasse et du chlorure de plomb qui reste d'abord en dissolution sursaturée ; mais il s'établit bientôt un état d'équilibre entre des quantités correspondantes de ces deux sels. Ces quantités peuvent, à

une température donnée, varier entre certaines limites, tout comme avec le sel marin, de sorte que, avant d'arriver à l'équilibre stable définitif, la composition de la liqueur passe par une sorte d'état variable; et, dans les premiers moments de la réaction, les conditions d'équilibre ne sont pas les mêmes que quelques instants après. La quantité de sulfate de potasse qui se trouve dans la liqueur est d'abord relativement considérable; mais elle diminue peu à peu et il se reforme du sulfate de plomb et du chlorure de potassium, jusqu'à ce qu'on arrive à l'état d'équilibre qui est stable à la température considérée. Cet état d'équilibre stable est d'autant plus long à atteindre, que le sulfate de plomb et par suite les corps qui réagissent les uns sur les autres sont en plus faible quantité dans la dissolution. On trouve, par exemple :

Température.	Durée de l'expérience.	Liqueur initiale KCl.	Liqueur initiale SO^3PbO	Liqueur finale SO^3,KO.
13°	15^m	300gr	8,25gr	4,71gr
»	5^h	»	»	3,58
»	20^h	»	»	2,46
13	10^m	300	16,50	7,47
»	2^h	»	»	6,65
»	24^h	»	»	1,87
13	10^m	300	33,0	10,70
»	2^h	»	»	3,96
»	5^h	»	»	2,83
»	24^h	»	»	1,91

Outre l'existence de cet état d'équilibre qui se produit dans les dissolutions de chlorure de potassium en contact avec de faibles quantités de sulfate de plomb, et qui correspond à ce que nous avons observé avec le sel marin, nous trouvons onc là un autre phénomène qui vient se superposer au premier et compliquer l'ensemble de la réaction, en modifiant complétement les conditions de l'équilibre. Dès que le

sulfate de plomb en excès se trouve en présence d'une quantité suffisante de sulfate de potasse, il se combine avec lui pour former le sulfate double, et ce sel prendra naissance en quantité plus ou moins considérable suivant les proportions des deux sels qui se trouvent en contact. A partir de ce moment, la quantité de sulfate de potasse qui reste dissoute ne peut correspondre qu'à la dissociation de ce composé, dissociation non par l'eau pure, mais par une dissolution saturée de chlorure de plomb, ce qui, comme on l'a vu plus haut, abaisse considérablement le poids de sulfate de potasse libre qui peut exister dans la liqueur. L'équilibre définitif, à une température donnée, est donc celui qui correspond à la dissociation du sulfate double par l'eau saturée de chlorure de plomb à cette température.

Quand, au lieu d'opérer à froid, on chauffe les liqueurs, les mêmes faits se reproduisent; mais, au commencement de l'expérience, la période d'état variable est d'autant plus courte que la température est plus élevée, et l'on atteint bien plus vite qu'à froid l'état d'équilibre stable définitif. Le sulfate double se forme encore ainsi que du chlorure de plomb, et la solubilité de ce dernier, qui n'est modifiée que faiblement par la présence du chlorure de potassium, augmente avec la température : il en résulte que, dans certains cas au moins, la liqueur chaude peut tenir en dissolution des quantités plus ou moins grandes de chlorure de plomb sans en être saturée, que par suite la dissociation du sulfate double s'effectuant en présence du chlorure de plomb, mais dans une liqueur qui, à une température donnée, peut en contenir des proportions variables, donne lieu dans cette liqueur à des états d'équilibre qui eux aussi sont différents. Ils correspondent aux proportions de chlorure de plomb dissoutes, de sorte que l'état final d'une dissolution dépend ici de la quantité de chlorure de plomb qu'elle renferme dissous. Ce n'est que lorsqu'on opère avec une liqueur constamment saturée, et par conséquent lorsque le chlo-

rure de plomb est toujours en excès, que l'on trouve toujours aussi le même résultat pour la quantité de sulfate de potasse qui reste dissous à une température donnée dans une liqueur déterminée.

Quand on opère avec le sel marin, rien de semblable ne se produit, et, comme on l'a vu, le phénomène est beaucoup plus simple. Cela tient à ce qu'il ne se forme pas de combinaison double entre le sulfate de plomb et le sulfate de soude; par conséquent, on est seulement en présence d'un phénomène d'équilibre entre les deux réactions inverses, tout comme au cas de l'acide chlorhydrique, et en dehors de la complication apportée par la dissociation d'un sel double qui dans ce cas ne se produit pas. Avec le chlorure de potassium, au contraire, on se rend bien compte de ce fait qu'une fois le sulfate double formé, on ne trouve dans la liqueur que très-peu de sulfate de potasse, tandis qu'elle peut renfermer des quantités considérables de chlorure de plomb.

On obtient les mêmes résultats en mettant une dissolution de sulfate de potasse avec un excès de chlorure de plomb : il se forme du chlorure de potassium et du sulfate de plomb; le sulfate double prend naissance, et les quantités de chlorure de potassium et de sulfate de potasse que l'on trouve dans la liqueur sont celles qui conviennent à l'état d'équilibre possible dans les conditions de l'expérience.

VII. — Sulfate de plomb et chlorhydrate d'ammoniaque; réaction inverse, sulfate d'ammoniaque et chlorure de plomb.

L'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le sulfate de plomb est tout à fait comparable à celle du chlorure de potassium, à cause de la formation d'un sulfate double de plomb et d'ammoniaque analogue au sulfate double de potasse et de plomb, et comme lui décomposable par l'eau. Ce sel double, préparé pour la première fois par Wöhler

et Littrow [1], peut s'obtenir tout simplement en faisant bouillir du sulfate de plomb avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque, ou même en laissant les deux matières en contact à froid pendant quelque temps. L'eau lui enlève du sulfate d'ammoniaque, en suivant toujours les mêmes lois de dissociation ; les quantités de sulfate d'ammoniaque que l'eau doit renfermer pour ne pas décomposer le sel double sont $78^{gr},9$ par litre à 13 degrés ; 99,8 à 70 degrés.

Si, au lieu d'opérer la dissociation du sel double par l'eau pure, on emploie une dissolution saturée de chlorure de plomb, celui-ci, tout comme au cas du sel de potasse, détermine un nouvel état d'équilibre et abaisse de beaucoup le poids de sulfate d'ammoniaque que peut contenir 1 litre de la liqueur.

Lors donc qu'on met du chlorhydrate d'ammoniaque en contact avec un peu de sulfate de plomb, celui-ci est décomposé avec formation de chlorure de plomb et de sulfate d'ammoniaque ; si l'on ajoute peu à peu du sulfate de plomb, la quantité de sulfate d'ammoniaque que l'on trouve dans la liqueur à une température déterminée va d'abord en augmentant, puis le sulfate double se forme, et dès lors on ne peut plus trouver dans la liqueur que la quantité de sulfate d'ammoniaque qui représente la dissociation du sel double à la température de l'expérience, par une dissolution saturée de chlorure de plomb. On voit donc bien que dans ce cas, comme d'ailleurs dans la réaction inverse, tout se passe comme avec le chlorure de potassium.

Quand on élève la température, les conditions de l'équilibre changent, et le poids du sulfate d'ammoniaque, contenu dans chaque liqueur, varie avec sa température. Voici quelques résultats :

---

[1] *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. XLIII, p. 120. — Berzélius, 2e édition française, t. IV, p. 79.

Température.	Liqueur initiale AzH^4Cl.	Liqueur finale SO^3, AzH^4O.
°	gr	gr
15	480	85,10
15	286	53,40
15	168	23,40
48	480	76,19
52	286	44,94
48	168	11,55
100	480	59,66
100	286	29,31
100	168	6,80

On voit que dans une même liqueur la quantité de sulfate d'ammoniaque diminue quand la température s'élève, en même temps qu'il se dissout plus de chlorure de plomb.

Une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, mise en contact avec un excès de sulfate de plomb, se prend, au bout de peu de temps, en masse; il se produit un feutrage épais de cristaux de sulfate double qui emprisonne complétement la liqueur.

VIII. — Sulfate de plomb et bromure de potassium; réaction inverse, sulfate de potasse et bromure de plomb.

La formation du sulfate double de potasse et de plomb et sa dissociation permettent de se rendre facilement compte de ce qui se passe toutes les fois que ce composé peut prendre naissance. Ainsi l'action du bromure de potassium sur le sulfate de plomb est tout à fait analogue à celle qu'exerce le chlorure. Considérons, par exemple, une liqueur renfermant par litre 300 grammes de bromure de potassium : si on lui ajoute $4^{gr},13$ de sulfate de plomb, tout se dissout au bout de peu d'instants d'agitation; mais, après quelques minutes, on voit apparaître un précipité de bromure de plomb pur, tandis que la liqueur contient du sulfate de potasse; quand le sulfate de plomb se trouve en

excès, il se forme du sulfate double de potasse et de plomb qui se dissocie dans une liqueur saturée de bromure de plomb. Or celui-ci, peu soluble à froid, l'est à chaud bien davantage, et il modifie, comme le fait le chlorure de plomb, la quantité de sulfate libre de potasse qui peut, à une température donnée, se trouver dans la liqueur. Cette quantité, quand l'équilibre est atteint, est par litre 1gr,53 à 13 degrés, 2gr,16 à 100 degrés; le bromure de plomb cristallisé se dépose par le refroidissement de la liqueur. Ce qui se passe avec les dissolutions de bromure de potassium est, on le voit, tellement comparable à ce qui a lieu avec celles de chlorure, qu'il n'y a pas lieu de s'y arrêter.

IX. — Sulfate de zinc et bromure de plomb; réaction inverse, bromure de zinc et sulfate de plomb.

Une dissolution de sulfate de zinc, mise avec un excès de bromure de plomb, l'attaque rapidement en donnant du bromure de zinc et du sulfate de plomb, et l'équilibre s'établit bientôt entre le bromure et le sulfate de zinc, vis-à-vis le sulfate et le bromure de plomb; plus la dissolution de sulfate de zinc est concentrée, plus l'attaque du bromure de plomb est énergique; ainsi l'on trouve à 15 degrés:

	Liqueur initiale	Liqueur finale	
Température.	SO^3, ZnO.	SO^3, ZnO.	ZnBr.
15°.........	55gr,2	8gr,03	66gr,64
».........	103,5	14,54	128,80
».........	207,0	43,65	228,70
».........	220,8	49,28	240,13

Quand on élève la température, le bromure de plomb se dissout en quantité considérable, et l'on atteint rapidement un nouvel état d'équilibre; le refroidissement de la liqueur ne la ramène pas à sa composition primitive; le

même phénomène que nous avons déjà analysé se produit encore ici, et par les mêmes raisons. Les résultats des expériences se résument dans le tableau qui suit :

Température.	Liqueur initiale SO^3, ZnO.	Liqueur finale SO^3, ZnO.	Liqueur finale $ZnBr$.
°	gr	gr	gr
50	55,2	1,48	75,21
49	103,5	4,22	139,02
51	207,0	23,94	256,30
70	220,8	9,86	295,40
100	55,2	traces.	77,28
100	103,5	0,63	144,06
100	207,0	1,97	287,01

On voit que, si l'on considère une liqueur de concentration déterminée, le sulfate de zinc y diminue rapidement à mesure que la température s'élève. Si l'on examine la réaction inverse, action du bromure de zinc sur le sulfate de plomb, l'attaque s'effectue plus faiblement à chaud qu'à froid ; une liqueur donnée contient bien plus de sulfate de zinc à la température ordinaire qu'elle n'en renferme à l'ébullition, ce qui s'accorde bien avec les résultats qui précèdent.

Les courbes qui représentent l'ensemble du phénomène sont analogues à celles qui figurent l'action de l'acide bromhydrique sur le sulfate de plomb. Les droites qui, par leurs points d'intersection avec le système de courbes relatives aux diverses températures, déterminent à cette température l'état d'équilibre d'une liqueur donnée, sont parallèles (*fig.* 6) à la direction définie par

$$\tan\alpha = \frac{SO^3, ZnO}{ZnBr} = \frac{81}{113}.$$

Cette réaction fournit un procédé très-commode de préparation du bromure de zinc ; il suffit d'attaquer à l'ébullition un excès de bromure de plomb, par une dissolution

de sulfate de zinc en contenant 200 grammes par litre environ; il ne reste, comme on l'a vu, que très-peu de ce sulfate. On évapore doucement à sec, et l'on reprend par l'alcool. Celui-ci dissout le bromure de zinc seul qu'on n'a plus qu'à faire cristalliser.

X. — Sulfate de plomb et iodure de potassium; réaction inverse, sulfate de potasse et iodure de plomb.

Une solution d'iodure de potassium donne, quand on la traite par le sulfate de plomb, une réaction semblable à celles que l'on observe avec les chlorure et bromure de potassium. Quand le sulfate de plomb est en petite quantité, il se transforme tout entier en sulfate de potasse et en iodure de plomb, qui, en totalité ou en partie, se dissout dans l'excès d'iodure de potassium; aussi le sulfate de plomb devient-il immédiatement jaune au contact de la liqueur iodurée. Si l'on ajoute du sulfate de plomb par petites portions, on voit peu à peu augmenter le sulfate de potasse dans la liqueur, et il s'établit toujours, à une température donnée, un état particulier d'équilibre, qui d'ailleurs varie, la température restant constante, avec les proportions d'iodure de potassium et de sulfate de potasse que renferme la liqueur. C'est là le phénomène tel qu'il se produit avec les chlorure et bromure de potassium tant que le sulfate de plomb n'est pas en excès, c'est celui que l'on constate, avec les sels de soude, à tous les moments de l'expérience. Si, par exemple, nous prenons une dissolution contenant par litre 50 grammes d'iodure de potassium, on y trouve à 13 degrés :

SO^3, PbO ajouté.	SO^3, KO trouvé.
gr	gr
1,113	0,631
3,339	1,630
5,599	2,353
7,885	1,531

A chaque addition de sulfate de plomb on voit ce sel jaunir; il se forme donc de l'iodure de plomb et du sulfate de potasse, mais on ne tarde pas à s'apercevoir qu'en ajoutant de nouveau sulfate de plomb la liqueur ne le jaunit plus. L'équilibre est alors atteint, le sulfate de potasse est en quantité suffisante, pour qu'en présence de l'iodure de plomb, qui est dissous dans la liqueur, le sulfate double de potasse et de plomb puisse s'y former. C'est dès lors la dissolution de ce sel dans une liqueur saturée d'iodure de plomb qui règle les conditions de l'équilibre.

La quantité d'iodure de plomb dissoute augmente quand on élève la température; tout l'iodure formé peut même se dissoudre, et il reste alors une liqueur incolore surnageant un précipité blanc formé de sulfate double et de sulfate de plomb en excès. On trouve, quand on est arrivé à l'état d'équilibre :

Température.	Liqueur finale KI.	Liqueur initiale SO^3, KO.
13°	50gr	1gr,53
100	50	1,03
15	150	1,64
100	150	1,01

Ainsi, dans une dissolution d'iodure de potassium, la quantité de sulfate de potasse augmente d'abord peu à peu, puis elle arrive à une valeur maximum; le sulfate double commence alors à prendre naissance, et le fait de sa décomposition dans l'eau chargée d'iodure de plomb, dissous à la faveur de l'iodure de potassium en excès, vient, comme dans le cas du chlorure de potassium, modifier profondément la composition que présenterait la liqueur après toute réaction terminée, si ce sel double n'existait pas.

XI. — Sulfate de magnésie et iodure de plomb; réaction inverse, iodure de magnésium et sulfate de plomb.

Une dissolution de sulfate de magnésie attaque l'iodure de plomb qu'on lui mélange, avec d'autant plus de facilité qu'elle est plus concentrée. Il se forme du sulfate de plomb et de l'iodure de magnésium, qui dissout une portion, faible d'ailleurs, de l'iodure de plomb en excès, puis toute réaction cesse. Il existe alors dans la liqueur des quantités d'iodure de magnésium et de sulfate de magnésie qui se tiennent respectivement en équilibre, ces quantités variant encore, à une température donnée, avec la composition primitive de la liqueur. Ainsi l'on trouve à 15 degrés :

Température.	Liqueur initiale SO^3, MgO.	Liqueur finale SO^3, MgO	Liqueur finale MgI.
15°.........	48gr,70	36gr,26	28gr,86
15.........	97,14	71,28	59,99
15.........	182,63	127,62	127,48

Quand on élève la température, la proportion de l'iodure de plomb dissous augmente, et l'on voit diminuer le poids du sulfate de magnésie que la liqueur renferme, tandis que celui d'iodure de magnésium, qui lui correspond dans l'état d'équilibre, va en augmentant sans cesse, comme l'indiquent les nombres suivants :

Température.	Liqueur initiale SO^3, MgO.	Liqueur finale SO^3, MgO.	Liqueur finale MgI.
51°.........	182gr,63	121gr,28	142gr,45
48.........	97,14	67,16	69,54
58.........	48,70	34,71	32,48
100.........	182,63	108,36	172,31
100.........	97,14	64,07	76,72
100.........	48,70	32,14	38,51

Les courbes qui représentent l'ensemble du phénomène se construisent toujours de la même façon; les droites qui coupent les courbes d'égales températures sont parallèles à la direction (*Pl. III*, *fig.* 7) déterminée par

$$\tang\alpha = \frac{SO^3, MgO}{MgI} = \frac{60}{139}.$$

XII. — Fluorure de potassium et sulfate de plomb; réaction inverse, sulfate de potasse et fluorure de plomb.

Des dissolutions à divers titres de fluorure de potassium attaquent le sulfate de plomb, en donnant du fluorure de plomb et du sulfate de potasse; quand on ajoute le sulfate de plomb peu à peu, le poids du sulfate de potasse que la liqueur renferme augmente d'abord pour diminuer ensuite; il se forme du sulfate double, l'équilibre s'établit et il en est de même à toutes les températures. Les liqueurs ne renferment jamais que de petites quantités de plomb, à cause de la très-faible solubilité du fluorure, et les poids de sulfate de potasse, que l'on trouve dissous dans la liqueur, augmentent avec la concentration en fluorure de potassium et avec sa température. On trouve, par exemple:

Température.	Liqueur initiale KFl.	Liqueur finale $S^3O. KO$.
°	gr	gr
13	250,00	2,54
13	166,66	1,94
13	71,43	1,34
55	250,00	6,27
55	166,66	4,78
55	71,43	2,84
100	250,00	14,44
100	166,66	12,25
100	71,43	7,62

Les liqueurs chaudes contiennent un peu plus de plomb que les froides, mais toujours en très-petite quantité.

XIII. — Sulfate de plomb et cyanure de potassium ; réaction inverse ; sulfate de potasse et cyanure de plomb.

Les premières portions de sulfate de plomb qu'on ajoute à une dissolution de cyanure de potassium sont entièrement transformées en cyanure de plomb et sulfate de potasse, dont la quantité va en augmentant jusqu'à ce que le sulfate double se forme. C'est donc, en somme, toujours le même phénomène que l'on observe avec les différents sels de potasse que nous avons considérés jusqu'ici. Le cyanure de plomb, qui forme un précipité volumineux, semble retarder la combinaison de plomb avec le sulfate de potasse, mais néanmoins on arrive toujours à un état d'équilibre stable et définitif. On trouve, par exemple, avec une liqueur contenant par litre 31 grammes de cyanure de potassium, à la température de 13 degrés :

Température.	SO^3, PbO ajouté.	SO^3, KO trouvé.
13°......	6^gr,25	3^gr,74
13........	30,00	13,32
13........	excès après 2^h	11,33
13........	excès après 6^j	3,58
13........	excès après 9^j	3,57

La quantité de plomb dissous est fort petite, elle augmente quand la température s'élève, ainsi que le poids de sulfate de potasse dissous provenant de la dissociation du sel double dans une liqueur saturée de cyanure de plomb ; c'est ainsi que la liqueur précédente renferme par litre 7^gr,58 de sulfate de potasse, à la température de 100 degrés.

XIV. — Sulfate de plomb et carbonates alcalins.

Une dissolution de carbonate de potasse est entièrement décomposée par un excès de sulfate de plomb et toute trace

de carbonate de potasse disparaît. Si l'on ajoute à la liqueur le double exactement du poids de sulfate de plomb théoriquement nécessaire pour décomposer entièrement le carbonate de potasse qu'elle renferme, on doit s'attendre à y trouver du carbonate de plomb et du sulfate double de potasse et de plomb, qui se dissocie simplement dans l'eau pure, vu la complète insolubilité du carbonate de plomb. Il n'en est cependant pas ainsi, et l'on trouve une quantité de sulfate de potasse supérieure à celle qui correspond à la dissociation du sel double par l'eau. C'est qu'en effet, à mesure que le carbonate de plomb se forme, il se combine avec une partie du sulfate de plomb en excès, pour former un composé double (PbO, SO^3), ($3CO^2, PbO$), analogue au composé naturel (leadhillite), mais non cristallisé. Cette combinaison est stable en présence du sulfate de potasse, de sorte que tout se passe comme si la quantité de sulfate de plomb était insuffisante. Il suffit, en effet, d'ajouter un peu de ce sel pour que le sulfate de potasse passe tout entier à l'état de sulfate double et que la quantité qu'on en trouve en dissolution corresponde rigoureusement à celle que donne sa dissociation par l'eau, dans les mêmes conditions de température.

Si, par exemple, on ajoute à une liqueur contenant par litre 50 grammes de carbonate de potasse, 220 grammes de sulfate de plomb, poids exigé par l'égalité



$$CO^2, KO + 2SO^3, PbO = CO^2, PbO + (SO^3, PbO), (SO^3, KO),$$

il se forme $97^{gr},1$ de carbonate de plomb, et l'on trouve un poids de sulfate de potasse bien supérieur aux $3^{gr},5$ environ que le sel double cède à l'eau pure à 13 degrés. C'est que le carbonate de plomb s'est combiné à $36^{gr},6$ de sulfate et que celui-ci n'est plus en excès; mais, si l'on ajoute 50 grammes de ce sel ($36,6 + 14,4$), afin d'en avoir un léger excès, alors tout le sulfate de potasse entre en combinaison et l'on n'en trouve plus dans la liqueur que 3,47 à

13 degrés et 15,43 à 100 degrés, nombres qui sont bien ceux que fournit la dissociation du sel par l'eau.

Les choses ne se passent pas ainsi avec le carbonate de soude : le sulfate de plomb le décompose bien entièrement à froid ; mais, comme il ne forme pas de sel double avec le sulfate de soude, celui-ci reste tout entier dans la liqueur.

Le carbonate neutre d'ammoniaque donne avec le sulfate de plomb une réaction analogue à celle qui s'effectue avec le carbonate de potasse.

L'acide carbonique dissous dans l'eau sous la pression de l'atmosphère n'attaque le sulfate de plomb ni à chaud ni à froid.

XV. — Sulfate de plomb et chlorate de potasse ; réaction inverse, sulfate de potasse et chlorate de plomb.

Le phénomène est analogue à ce que l'on observe avec le chlorure de potassium : il se forme du sulfate de potasse et du chlorate de plomb qui se dissout en partie. Tant que le sulfate de plomb n'est qu'en petite quantité, on voit le sulfate de potasse augmenter dans la liqueur, mais bientôt le sulfate double se forme et sa dissociation s'effectue dans une liqueur saturée de chlorate de plomb dont la quantité va en augmentant avec la température. La même chose se passe dans la réaction inverse du sulfate de potasse sur le chlorate de plomb, et l'on arrive de même, pour chaque liqueur déterminée, à un état particulier d'équilibre. Ainsi l'on trouve dans une liqueur, renfermant par litre 312 grammes de chlorate de potasse et mise en contact avec un excès de sulfate de plomb :

Température.	SO^3, KO.
15°	1gr,34
50	1,69
100	2,39

Des dissolutions contenant par litre 200 et 100 grammes de chlorate de potasse ne renferment, à froid et à chaud, que de très-faibles quantités de sulfate de potasse, et cependant elles donnent par refroidissement une abondante cristallisation de chlorate de plomb.

L'action d'un excès de sulfate de plomb sur une dissolution bouillante de chlorate de potasse donne un moyen très-commode de préparer de grandes quantités de chlorate de plomb. Il suffit de filtrer la liqueur bouillante : elle abandonne par refroidissement lent le sel pur et cristallisé.

XVI. — Action de l'ammoniaque sur le sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb se dissout à chaud dans l'ammoniaque et se dépose par le refroidissement (sulfate basique?) d'après Wittstein ([1]).

Une dissolution concentrée d'ammoniaque, mise en contact d'un excès de sulfate de plomb, l'attaque énergiquement, et le mélange se prend bientôt en masse, si bien qu'il est impossible, dans ces conditions, d'étudier ce qui se passe. Avec une liqueur plus étendue on voit peu à peu toute odeur ammoniacale disparaître ; le sulfate de plomb se transforme en sulfate d'ammoniaque tant qu'il y a de l'ammoniaque libre dans la liqueur, et en même temps de l'oxyde de plomb hydraté se précipite : cet oxyde se combine avec du sulfate de plomb pour former le sulfate basique $SO^3, 2PbO$. Il est facile de s'assurer qu'en effet l'oxyde de plomb ne reste pas libre ; d'abord le précipité de sulfate de plomb se change peu à peu en une substance compacte, qui adhère au fond du vase ; ensuite, quand on traite cette matière par une dissolution de sucre, même à chaud, celle-ci ne lui enlève pas de plomb, tandis que l'oxyde de plomb hydraté

([1]) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 1085.

s'y dissoudrait aisément. Ainsi l'on a d'abord complète disparition de l'ammoniaque libre et sa transformation en sulfate, puis combinaison de l'oxyde de plomb en excès. Voici les résultats qui ont été observés avec des liqueurs de concentrations bien différentes :

Température.	Durée de l'expérience.	Liqueur initiale AzH^3.	Liqueur finale SO^3, AzH^4O.	Liqueur finale AzH^3 disparu.
°		gr	gr	gr
13.....	1h	14,200	52,92	13,60
14.....	14h	»	55,75	14,32
100.....	15m	»	54,33	13,98
13.....	2h	25,56	94,75	24,35
50.....	10m	»	96.19	24,87
13.....	30h	»	101,03	25,96
90.....	15m	»	99,62	25,60
».....	7h	»	100,75	25,88
13.....	5h	42,60	152,61	39,45
».....	15h	»	157,12	40,36
».....	3j	»	166,55	42,80
50.....	1h	»	155,65	40,01
90.....	8m	»	160,46	41,22
95.....	10m	»	164,14	42,18
13.....		63,90	La liqueur se prend en masse solide.	
50.....		»		

Il est à remarquer que la composition de la liqueur change à peine quand on fait varier la température après que la réaction est en apparence terminée, c'est-à-dire quand toute l'ammoniaque est transformée en sulfate. Si dans les opérations qui précèdent on n'ajoute à la liqueur que juste la quantité de sulfate de plomb nécessaire pour opérer théoriquement cette transformation, comme l'équivalent du sulfate est 152 et celui de l'ammoniaque seulement 17, il faut employer des quantités considérables de sulfate; il ne reste que peu de liqueur au-dessus des précipités, et, une fois que toute l'ammoniaque est transformée,

on s'explique très-bien que lorsqu'on chauffe la liqueur sa composition ne change pas : tel est à peu près le cas des expériences précédentes. Cependant tout n'est pas terminé alors : si à cette liqueur contenant du sulfate d'ammoniaque, et séparée du précipité de $SO^3, 2PbO$, on ajoute un excès de sulfate de plomb, celui-ci forme du sulfate double de plomb et d'ammoniaque qui se dissocie suivant les lois ordinaires. L'action totale du sulfate de plomb en excès sur l'ammoniaque consiste donc : 1° à la transformer en sulfate en formant de l'oxyde de plomb et, par suite, du sulfate basique $SO^3, 2PbO$; 2° à produire le sulfate double qui se dissocie sous l'influence de l'eau. On voit que cette réaction, en apparence complexe, peut en réalité s'analyser simplement.

XVII. — Action de l'acide azotique sur le sulfate de plomb.

D'après Berzélius, le sulfate de plomb n'est dissous qu'en petite quantité par l'acide azotique; d'après Bischoff, une partie de sulfate de plomb se dissout à 12 degrés dans 172 d'acide de densité 1,144 [1].

H. Rose dit qu'il est un peu soluble à chaud dans l'acide nitrique, mais qu'il ne l'est pas si l'acide est étendu [2].

L'acide azotique agit comme l'acide chlorhydrique; le sulfate de plomb se dissout dans 303 parties d'acide à 11,55 pour 100; dans 127,5 à 34 pour 100; dans 1028 à 60 pour 100. Les solutions donnent par évaporation des cristaux d'azotate de plomb; le sulfate digéré avec de l'acide à 60 degrés se transforme presque entièrement en azotate insoluble lui-même dans l'acide concentré [3].

---

(1) Berzélius, *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. IV, p. 78.

(2) H. Roze, *Analyse qualitative*, édition française, 1859, p. 132.

(3) Rodwell, *Chem. Soc.*, 2e série, t. I, p. 42. — Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 1084.

Ces résultats sont contradictoires et diffèrent de ceux que j'ai obtenus. Si l'on prend des dissolutions titrées d'acide azotique et qu'on les mette en contact avec un excès de sulfate de plomb, celui-ci se dissout en faible quantité et d'autant mieux que la liqueur est plus concentrée et plus chaude; il n'y a là rien autre qu'un simple fait de solubilité suivant les lois habituelles; les quantités de plomb et d'acide sulfurique qu'on trouve dans la liqueur sont dans les proportions voulues pour former du sulfate de plomb. Voici les résultats de quelques expériences rapportés à l'acide azotique anhydre et à 1 litre de liqueur :

Température.	AzO^5 par litre.	SO^3, PbO dissous.
13°	22,17 gr	1,31 gr
55	»	2,35
100	»	3,65
13	44,32	2,61
55	»	4,44
100	»	6,79
13	88,65	3,65
55	»	4,96
100	»	9,14
13	177,30	6,00
55	»	7,83
100	»	13,59
13	278,96	9,66
50	»	12,27
100	»	17,75
13	371,94	12,27
50	»	14,88
100	»	19,58
14	445,73	13,57
100	»	14,88

Dans cette dernière liqueur, on voit diminuer beaucoup la différence entre les quantités de sulfate dissoutes à froid

et à l'ébullition : elle n'est plus ici que de $1^{gr},31$ par litre. Si l'on prend des dissolutions contenant une plus forte proportion d'acide azotique, le phénomène change de sens, et la quantité dissoute devient plus petite à chaud qu'à froid, le fait s'exagérant à mesure que la liqueur est plus concentrée. Ainsi l'on trouve avec l'acide azotique pur du commerce :

Tempé-rature.	Durée de l'expérience.	AzO^5 par litre.	SO^3,PbO dissous.
13°...	2 heures	$557^{gr},92$	$16^{gr},96$
13...	20 »	»	16,71
50...	10 minutes.....	»	14,09
120..	5 »	»	9,66
120...	30 »	»	9,13

Avec de l'acide azotique fumant, contenant par litre 800 grammes d'acide anhydre au lieu de 857,1, qui correspondent à l'acide monohydraté, on trouve :

Tempé-rature.	Durée de l'expérience.	AzO^5 par litre.	SO^3,PbO dissous.
13°...	2 heures	$800^{gr},05$	$0^{gr},78$
50...	20 minutes ...	»	Pas traces de plomb ni d'acide sulfurique.
80...	10 »	»	

Il y a, comme on le voit, loin de là à la décomposition complète du sulfate de plomb. Du reste, cela semblait *a priori* difficile à admettre; car, si l'on sature de nitrate de plomb l'acide azotique pur du commerce, l'acide sulfurique donne un précipité de sulfate de plomb dans cette liqueur. L'action de l'acide azotique sur le sulfate de plomb ne ressemble donc en rien à celle qu'exercent les hydracides précédemment considérés.

Les nitrates de potasse et de soude n'ont pas d'action chimique sur le sulfate de plomb; froides ou chaudes, leurs dissolutions se bornent à en dissoudre une très-petite quantité.

XVIII. — Action de l'acide borique sur le sulfate de plomb.

Une dissolution saturée à froid d'acide borique n'attaque même pas le sulfate de plomb quand elle est bouillante. Il en est de même des dissolutions de borates de potasse et de soude. On ne trouve dans les liqueurs qu'une très-petite quantité de sulfate de plomb, qui y est simplement dissous.

Quelques-unes des expériences décrites plus haut, répétées avec le séléniate de plomb en place du sulfate, ont donné des résultats analogues; en particulier l'acide chlorhydrique, le sel marin et l'iodure de potassium se comportent avec les deux sels de plomb de la même manière.

En résumé, il résulte des recherches qui viennent d'être exposées que, lorsqu'on étudie l'action des acides sur les sels, ou l'action réciproque de deux sels l'un sur l'autre, en opérant en présence de l'eau, les lois de Berthollet seules ne peuvent pas, au moins dans les différents cas que j'ai considérés, rendre compte de l'ensemble des phénomènes. Le fait général qui se dégage de ces expériences, dans lesquelles deux réactions inverses l'une de l'autre sont possibles, est l'existence d'un état particulier d'équilibre qui s'établit, comme je l'ai indiqué au cours de ce travail, et qui vient mettre un terme à chacune des deux réactions. La formation de certains sels doubles décomposables par l'eau vient parfois compliquer le phénomène, mais nous savons que les lois de la dissociation, telles que M. Henri Sainte-Claire Deville les a formulées, s'appliquent à la décomposition de ces sels par l'eau (1). Il en résulte que les perturbations que

---

(1) Il faut tenir compte, bien entendu, des modifications apportées au dédoublement du composé, par la présence de sels ayant une action chimique sur celui que l'eau enlève au sel double qu'elle décompose.

leur présence apporte à l'établissement de l'équilibre définitif entre les divers éléments que la liqueur renferme offrent le caractère d'un fait général qui, lorsqu'il se présente, ne vient pas détruire l'équilibre, mais seulement en modifier les conditions. Une fois cet équilibre réalisé, toute réaction cesse entre les corps mis en présence, jusqu'à ce qu'une cause quelconque vienne changer les circonstances dans lesquelles il s'est établi ; il se produit alors un nouvel état d'équilibre, qui subsistera à son tour, tant que dureront les conditions sous l'influence desquelles il a pris naissance.

Il est à remarquer enfin que l'attaque du sulfate de plomb par les sels étudiés, et probablement par bien d'autres, fait que le dosage du plomb à l'état de sulfate ne peut conduire à des résultats exacts que dans des circonstances exceptionnelles ; par suite, quand il s'agit de doser ce métal dans une liqueur qui renferme des substances salines, il sera prudent de choisir de préférence un tout autre procédé.

SUR LE TERBIUM ET SES COMPOSÉS ET SUR L'EXISTENCE PROBABLE D'UN NOUVEAU MÉTAL DANS LA SAMARSKITE DE LA CAROLINE DU NORD ;

Par M. MARC DELAFONTAINE.

PREMIER MÉMOIRE.

I. — Préparation et poids atomique de la terbine.

A la fin de la Notice que j'ai publiée, il y a quelques mois [1], sur les constituants de la samarskite, j'annonçais un prochain Mémoire sur la terbine et ses principaux

(1) *Archives*, numéro de juin 1877.

composés. La rédaction de ce travail a été retardée par mon désir de trouver une méthode de préparation et de purification de cette base qui rendît impossible toute objection contre l'existence de cette terre, niée, on le sait, par MM. Bunsen et Clève.

Du reste, la samarskite de la Caroline du Nord est probablement la meilleure matière première que je pusse employer dans ce but. En effet, les terres qu'elle contient s'y trouvent dans des proportions relatives très-différentes de celles de la gadolinite. L'erbine rose de M. Bunsen et l'yttria s'y trouvent en quantité beaucoup plus faible, la première surtout, tandis que la terbine (erbine de Mosander) y est comparativement abondante. La couleur même des terres brutes montre qu'il y a là une base jaune foncé; leur poids atomique moyen ($MO = 95$ environ), mis en regard de la faible teneur en erbine rose, ferait à lui seul soupçonner l'existence d'un troisième oxyde distinct.

Les expériences qui seront décrites dans les pages qui suivent démontrent que cette conclusion est parfaitement fondée. Avant d'entrer en matière, il est bon de dire quelques mots de l'examen que j'ai fait des oxydes de la cérite contenus dans la samarskite. Dans un Mémoire récent (¹), M. Lawrence Smith a émis des doutes sur la présence du cérium, et tout dernièrement il a annoncé y avoir trouvé une terre qui doit être nouvelle, si elle n'est la terbine; j'ai donc cru devoir faire quelques expériences à ce sujet.

Ces oxydes sont ceux que l'on extrait du sulfate potassico-terreux, insoluble dans le sulfate potassique. Me basant sur l'association habituelle du cérium, du lanthane et du didyme, je les avais considérés comme un mélange de ces trois corps. Toutefois, il ne m'a pas été possible d'en extraire du cérium, quoiqu'il y en ait peut-être une

(¹) *American Journal of Sciences and Arts,* may 1877.

trace ; la présence du lanthane y est également douteuse ; en revanche, le didyme y est accompagné de terbine en quantité notable, comme on peut le voir par ce qui suit.

Le mélange a été dissous dans l'acide nitrique et traité de nouveau par le sulfate de potasse de la manière habituelle, ce qui a donné une solution et un précipité B.

A. La solution a été décomposée pour en extraire les bases que l'on a combinées avec de l'acide acétique. L'acétate s'est déposé avec facilité en cristaux *blancs* transparents, sans nuance de rose, beaucoup moins solubles que l'acétate didymique ([1]), se décomposant à une température peu élevée en noircissant d'abord, puis brûlant lentement comme de l'amadou. Le résidu de cette combustion était jaune orangé foncé : traité par l'acide formique, il a donné une croûte peu cristalline, plus soluble que les formiates de la cérite, et dont l'eau mère, évaporée à sec, s'est beaucoup boursouflée par la calcination, ce qui n'est pas la manière d'agir des formiates de lanthane ou de didyme.

B. Les terres du sulfate double insoluble dans celui de potasse ressemblaient beaucoup à l'oxyde didymique ; leur nitrate, de couleur améthyste pâle, traité par l'acide oxalique en présence d'un grand excès d'acide nitrique, a donné une série de précipités cristallins rosés, dont l'eau mère ne retenait guère qu'une trace de terre, qui pouvait être du lanthane. Ces précipités contenaient surtout du didyme.

Il est bien certain que ni le sulfate de potasse, ni celui de soude, ne séparent bien les terres de la gadolinite des terres de la cérite dans la samarskite ; quelque soigneux que l'on soit, on n'évite pas qu'une partie des terres

---

([1]) Je me suis assuré que l'acétate didymique ne se dépose qu'avec beaucoup de lenteur d'une solution sirupeuse, en cristaux rouges comme le sulfate, qui n'ont pas brûlé comme ceux de terbine.

yttriques, surtout de la terbine, soit entraînée avec le didyme. Je suis très-porté à croire que cette remarque s'applique également à la gadolinite et autres minéraux semblables. Suivant Mosander, les gadolinites d'Ytterby renferment plus de lanthane, et les orthites plus de didyme. Au contraire, M. Clève annonce que la gadolinite renferme seulement du didyme, de l'yttria et de l'erbine; mais il est fort possible que ces chimistes se soient laissés tromper par les analogies très-grandes de la terbine avec les terres de la cérite. Je rappellerai encore à ce sujet que j'ai élevé autrefois des doutes sur l'exactitude d'une analyse de gadolinite par MM. Bahr et Bunsen, dans laquelle ces chimistes avaient trouvé beaucoup plus de métaux du groupe cérium, et beaucoup moins de ceux de l'yttria que leurs devanciers, lesquels ne faisaient pas subir à leurs produits des précipitations répétées par le sulfate de potasse.

Préparation de la terbine.

Après des essais aussi nombreux que variés, je me suis arrêté au procédé suivant, qui donne d'assez bons résultats dans un temps comparativement court. Rappelons, avant de le décrire, deux faits déjà connus sur lesquels il est basé.

1° Les formiates lanthanique, didymique et céreux sont insolubles dans l'eau, leurs solubilités respectives étant, suivant M. Clève ou ses collaborateurs, 1 partie pour 421 d'eau pour le premier, 1 pour 221 pour le second, 1 pour 360 pour le troisième. Ces formiates sont pulvérulents et ont une grande tendance à former des fusées d'étincelles en brûlant. Les formiates d'yttria et d'erbine rose cristallisent de leur solution sirupeuse en mamelons fibro-radiés comme la wavellite, et se boursouflent énormément par la calcination.

2° Les oxalates d'yttria et de lanthane sont beaucoup plus solubles dans l'acide nitrique concentré ou mêlé de très-peu d'eau que celui de didyme.

Après avoir séparé les terres de la cérite au moyen du sulfate de potasse, j'ai dissous l'yttria et ses congénères dans l'acide nitrique, mélangé la solution sirupeuse avec une solution saturée de sulfate de soude, et ajouté des cristaux de ce dernier jusqu'à refus. Le lendemain, un dépôt cristallin s'était formé. La liqueur claire a été décantée, on y a ajouté l'eau d'un lavage du précipité, puis séparé les oxydes terreux par le moyen de l'oxalate d'ammoniaque. Le sulfate double insoluble a été décomposé de la même manière ; il ne se dissout dans l'eau pure qu'avec une grande lenteur, même en présence d'acide chlorhydrique, surtout si la liqueur où il s'est formé avait été *préalablement un peu chauffée*. Après calcination, les bases du dernier produit sont jaune foncé, celles du sulfate soluble, quoique jaunes aussi, ont une teinte plus claire ; elles ont été étudiées séparément.

A. *Terres foncées.* — Leur solution nitrique concentrée montre, sous une épaisseur de 5 ou 6 centimètres, le spectre didymique excessivement affaibli et incomplet. On l'a mélangée avec un grand excès d'acide nitrique, et ajouté une solution concentrée chaude d'acide oxalique, goutte à goutte, jusqu'à formation d'un précipité permanent ; au bout de vingt-quatre heures, le liquide décanté était concentré et soumis à une nouvelle précipitation fractionnée, et ainsi de suite une troisième, quatrième et cinquième fois. Les oxalates réunis ont été mis en digestion dans de l'acide nitrique étendu de la moitié de son volume d'eau, calcinés, redissous dans l'acide nitrique et soumis à une nouvelle série de précipitations par l'acide oxalique. Les terres de ces oxalates ainsi repurifiés ont été jetées par petites portions à la fois dans de l'acide formique étendu ;

tout s'est dissous et la liqueur était claire ; en la chauffant et la concentrant légèrement, on y a déterminé la formation d'un dépôt pulvérulent, blanc, non cristallin. Ce formiate insoluble détruit par le feu laisse une base d'une couleur orangé foncé; la liqueur d'où il s'est précipité en donne une également jaune, quoique un peu plus claire. En redissolvant la première dans l'acide formique et précipitant par la concentration, deux ou trois fois, on élève la teneur en base de quelques centièmes jusqu'à ce qu'elle dépasse 60 pour 100; 25 centimètres cubes d'une solution saturée de ce formiate purifié ont laissé, après évaporation, un résidu pesant $0^{gr},847$, ce qui donne une solubilité de 3,4 pour 100 environ ; une autre expérience a laissé $0^{gr},393$ de sel pour 13 centimètres cubes d'eau, soit 3,2 pour 100.

Poids atomique. — Dans un travail en voie de préparation, je donnerai une détermination plus exacte du poids atomique de l'yttrium, du thorium et du terbium. Provisoirement, je fixe ce dernier à 98 et celui de la terbine à 114, en faisant remarquer que ces chiffres ne sont probablement qu'une limite inférieure et qu'ils se confondent avec ceux du didyme. Du sulfate en cristaux nets, petits, incolores, a été desséché avec soin ; $2^{gr},875$ ont été précipités par l'acide oxalique; l'oxalate calciné a donné $1^{gr},689$, soit 58,74 pour 100 de terre. L'analyse du formiate confirme ce résultat, car 100 parties de ce sel ont donné 60,56 au lieu de 60,64 pour 100 de base. Il en est de même de celle de l'acétate, qui en a donné 42,56 pour 100.

Le formiate est une poudre blanche, ou bien il s'attache aux capsules sous la forme de croûtes non cristallines très-adhérentes; par la calcination, il brûle sans se boursoufler ; comme on l'a vu plus haut, il se dissout dans un peu plus de trente fois son poids d'eau froide ; il ne paraît guère plus soluble à chaud.

L'acétate cristallise facilement en petits prismes bien nets, transparents, incolores, beaucoup moins solubles que ceux de l'acétate didymique, lequel est rose et ne se dépose qu'au bout de plusieurs jours de sa solution sirupeuse. Je n'ai pas réussi à le dessécher complétement sans le décomposer ; sa formule est Tb OAc, $2\frac{2}{3}$ Aq. Il se charbonne à une température bien inférieure au rouge et brûle lentement comme l'amadou.

La faible solubilité du formiate terbique, même à la rigueur la couleur de la terbine, et le fait qu'on la retire d'un sulfate double insoluble dans le sulfate sodique, pourraient conduire quelques chimistes à n'y voir qu'un mélange de lanthane et de didyme. La formation de l'oxalate en présence d'un grand excès d'acide nitrique exclut la possibilité de la présence d'une quantité appréciable de lanthane et, de plus, le spectroscope ne révèle qu'une proportion minime de didyme ; d'ailleurs on ne saurait comprendre comment un oxyde pourrait avoir l'équivalent de celui de didyme et être un mélange de ce dernier avec d'autres à équivalent plus bas. L'absence de coloration des sels, la grande différence de solubilité des formiates, acétates et sulfates éloignent la terbine du didyme; l'oxyde de lanthane même mélangé avec de l'oxyde didymique n'est jamais d'une belle couleur orange foncé.

La terbine, qui fait le sujet de ce Mémoire, possède les caractères que j'ai reconnus autrefois à l'erbine de Mosander. La manière de se comporter en présence des acides concentrés ou étendus, la perte de couleur par une forte calcination dans un vase clos ou dans une atmosphère réductrice, la réapparition de la même couleur à chaud en présence de l'oxygène, la grande tendance à former des sous-sels insolubles avec les acides nitrique, acétique et d'autres, sont les mêmes. La seule différence de quelque importance se trouve dans le poids atomique un peu plus élevé de mon nouveau produit ; il est bien clair que les méthodes sui-

vies autrefois par moi ne donnaient pas une séparation exacte, mais, quant à savoir avec quoi mon ancienne terbine était mélangée, c'est un point à élucider.

II. — Sur les autres terres de la samarskite.

Comme il a été dit plus haut, le sulfate de soude sépare les terres yttriques de la samarskite en une portion foncée et une plus claire. En vue d'obtenir tout de suite un produit riche en yttria et un autre dans lequel la terbine se fût concentrée, j'ai voulu essayer de l'action de l'acide formique, en me basant sur le fait que le formiate d'yttria est au moins dix fois plus soluble que celui de terbine. Comme on va le voir, les résultats n'ont pas été exactement tels que je l'espérais.

Le mélange des terres a été traité par l'acide formique à chaud, avec assez d'eau pour dissoudre les sels formés; mais il s'est formé un magma blanc, qu'une nouvelle addition d'eau chaude n'a pas redissous. On a filtré, au bout de vingt-quatre heures, après avoir agité souvent. La liqueur soumise à des concentrations lentes, successives, a donné d'abord des cristaux brillants, très-nets, en prismes courts nettement rhomboïdaux, ne se groupant pas en mamelons; ils contenaient 47 et 47,5 pour 100 de terre jaune vif; puis il s'est formé, en outre, des prismes beaucoup plus longs qui tendaient à se grouper en rayons; ces derniers, séparés des autres et mélangés avec l'eau mère desséchée, se sont énormément boursouflés par la calcination, en laissant une terre jaune clair vif, qui a été mise à part comme riche en yttria. Les premiers formiates réunis et recristallisés ont à peine varié en composition. On a soumis la base des cristaux ainsi purifiés à des précipitations fractionnées par l'acide oxalique en présence de l'acide nitrique; l'oxalate mis à digérer dans l'acide nitrique, fort, etc., etc., et je suis toujours retombé sur un poids atomique oscillant

entre 89 et 91. Enfin une moitié de la terre a été dissoute dans l'acide acétique et l'autre dans de l'acide formique, les deux liquides chauds mélangés, et il s'est déposé une poudre blanche cristalline fort peu soluble : l'équivalent de sa base était encore 91.

C'est le lieu ici de dire quelques mots sur les résidus de terres foncées qui restaient après l'extraction de la terbine. Elles étaient encore d'un si beau jaune que je m'attendais à en extraire aisément de la terbine. Cependant de nouvelles précipitations fractionnées n'ont donné qu'une terre dont l'équivalent était bien au-dessous de celui de la terbine. Les portions non précipitées ont été calcinées, partagées en deux portions dont l'une a été combinée avec de l'acide formique et l'autre avec de l'acide acétique; par le mélange des deux liqueurs, j'ai obtenu comme ci-dessus une poudre blanche cristalline peu soluble, dont la base avait l'équivalent 90.

Tout en reconnaissant le peu de probabilité que la samarskite renferme deux terres jaunes à très-peu près de la même nuance, ne différant guère que par leur poids atomique, je dois dire que j'ai déjà observé un *nombre de faits suffisant* en faveur de cette hypothèse pour justifier de nouvelles expériences, et il me paraît bien probable qu'il se confirmera que les produits mentionnés plus haut sont bien homogènes, et que j'ai trouvé dans ce minéral une terre nouvelle, outre celles déjà décrites. Du reste, cette question sera décidée sous peu [1].

---

[1] Je désire exprimer ici mes vifs remercîments à M. Lawrence Smith pour d'abondantes provisions de samarskite dont il a bien voulu me faire présent.



SUR LES TERRES DE LA GADOLINITE;

Par M. C. MARIGNAC.

Empêché de poursuivre ses recherches chimiques sur les terres de la gadolinite avec autant d'activité qu'il l'aurait désiré, soit par de nombreuses occupations, soit par la difficulté de se procurer une quantité suffisante de ce minéral rare, M. Delafontaine m'avait souvent engagé à faire de mon côté quelques recherches sur ce sujet et à m'assurer par moi-même de l'exactitude des faits qu'il a exposés à plusieurs reprises dans ce recueil (¹) et sur lesquels il s'appuie pour soutenir l'existence de trois terres, jadis confondues sous le nom d'*yttria*, et distinguées pour la première fois, en 1843, par Mosander. On sait, en effet, que deux chimistes célèbres, MM. Bahr et Bunsen (²) ont nié l'existence de l'une de ces trois terres, qui ne serait suivant eux qu'un mélange des deux autres, coloré en jaune par l'oxyde de didyme, et que dans un travail plus récent et très-étendu (³) deux chimistes suédois, MM. Clève et Hoglund, opérant sur une quantité de matière qu'aucun autre chimiste n'avait eu jusqu'alors à sa disposition, ont complétement admis cette opinion et déclaré infructueux tous les efforts pour obtenir la troisième terre ou terre jaune de la gadolinite.

M'étant procuré environ 1 kilogramme de gadolinite de Suède, il est vrai passablement mélangée de gangue, j'en ai retiré, par les méthodes connues et qu'il serait inutile de rappeler, près de 200 grammes de terres de l'yttria,

---

(¹) *Archives*, t. XXI, p. 97 (1864); t. XXII, p. 30 (1865); t. XXV, p. 105 (1866); t. LI, p. 48 (1874). *Voir* aussi l'article précédent.

(²) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 1866.

(³) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVIII, p. 193 et 289; 1872.

présentant une couleur d'un jaune pâle après avoir été débarrassées, autant que possible, des oxydes cériques, didymiques, etc., par le traitement ordinaire, au moyen du sulfate de potasse.

Bien que mon travail sur cette matière première m'ait occupé pendant près de deux années, j'en présenterai un résumé assez succinct. Il serait inutile en effet de décrire tous les essais que j'ai faits sans succès à la recherche d'un procédé de séparation moins imparfait que ceux qui ont été indiqués par mes devanciers. Je n'insisterai que sur la partie de ce travail qui m'a amené à la conviction de l'existence de la terre jaune, pour laquelle j'adopte, avec M. Delafontaine, le nom de *terbine,* conservant pour la terre rose celui d'*erbine,* admis maintenant par tous les chimistes, à la suite des travaux classiques de MM. Bahr et Bunsen, Clève et Hoglund, bien que l'on ne puisse nier qu'il en résulte une interversion des noms primitivement attribués à ces deux oxydes par Mosander.

J'ai cherché à suivre, pour la séparation de ces terres, la méthode de MM. Bahr et Bunsen. Elle consiste à chauffer leurs azotates mélangés jusqu'au point où un commencement de décomposition se manifeste par le dégagement de vapeurs rutilantes, à redissoudre dans l'eau bouillante et à faire cristalliser par refroidissement. Il se dépose un sous-sel peu soluble, plus riche en erbine, tandis que la dissolution retient une plus grande quantité d'yttria. Il m'a paru cependant que, lorsqu'on a à traiter des mélanges ne renfermant que peu d'erbine, il est plus commode de pousser la décomposition des azotates par la chaleur un peu plus loin, jusqu'au moment où la masse commence à s'épaissir, et à faire bouillir avec de l'eau en excès. Le résultat est le même : on obtient un résidu insoluble et une dissolution dans laquelle l'yttria s'est concentré, et sur laquelle on recommence le même traitement.

Avec quelque habitude on arrive facilement à partager la matière primitive, que je désignerai par Y en cinq portions à peu près équivalentes, que nous distinguerons par les signes Y_2, Y_1, Y, E_1, E_2, en passant successivement du produit le plus riche en yttria à ceux qui renferment des proportions croissantes d'erbine; E_2 est le produit insoluble de la première décomposition des azotates, Y_2 la dernière dissolution après quatre opérations.

La terre E_2 est redissoute dans l'acide azotique et soumise à la même série d'opérations qui la partagent en cinq nouvelles portions : Y, E_1, E_2, E_3, E_4; donc les deux premières sont ajoutées aux produits de même nom du premier traitement, tandis que le même travail exécuté sur Y_2 donnera les produits Y_4, Y_3, Y_2, Y_1, Y.

Il est inutile de pousser plus loin la description de cette méthode facile à comprendre. Mais on conçoit que, à mesure qu'on parvient à des produits plus éloignés du point de départ, leur poids diminue rapidement. E_2 ne présente plus que $\frac{1}{2}$, E_4 $\frac{1}{125}$, etc., du poids de la matière première. Il faut donc reprendre les produits intermé-iaires et, en répétant toujours sur eux le même traitement, on arrive peu à peu à en rejeter de nouvelles portions de plus en plus riches en yttria ou en erbine vers les deux extrémités de la série.

Ce n'est qu'après avoir répété quelques centaines de fois ces opérations que je suis parvenu à répartir la terre brute primitive en dix-sept produits successifs, depuis Y_8 à E_8, et voici les résultats de ce traitement.

Les deux produits extrêmes présentent tous les caractères assignés à l'yttria et à l'erbine, soit par MM. Bahr et Bunsen, soit par MM. Clève et Hoglund. L'yttria est parfaitement blanche, et la dissolution de ses sels ne présente au spectroscope aucune bande d'absorption [1];

---

[1] A la condition cependant d'avoir été de nouveau débarrassée, par un traitement au sulfate de potasse, d'une petite quantité de didyme qui avait

l'erbine est d'un blanc rosé, passant au gris rosé par une forte calcination; ses sels ont une couleur rose et présentent plusieurs bandes d'absorption qui ont été décrites par M. Bunsen.

En cela mes observations s'accordent entièrement avec celles des savants allemands et suédois, mais elles laissent complétement indécise jusque-là la question de l'existence de la terbine et ne la contredisent en aucune façon. En effet, si les deux produits extrêmes n'offrent aucune coloration jaune, il n'en est pas de même des produits intermédiaires, qui présentent cette coloration d'une manière d'autant plus marquée qu'on s'éloigne davantage des termes extrêmes.

Il restait à savoir si cette coloration pouvait être due à la présence du didyme, les autres métaux connus qui auraient pu y donner lieu, savoir le fer, le manganèse et le cérium, étant complétement écartés, soit par les traitements préliminaires de la terre brute, soit par les opérations mêmes exécutées sur les azotates. En effet, leurs azotates se décomposent par la chaleur avant celui de l'erbine, en sorte que leurs oxydes se concentrent toujours dans le produit le plus riche en erbine et s'en séparent très-aisément, quand il y en a quelques traces, par une forte évaporation à siccité des azotates, poussée jusqu'à une température suffisante pour les décomposer sans faire perdre à celui d'erbine sa solubilité.

Pour résoudre cette question, j'ai pris celui de ces produits intermédiaires qui offrait la plus forte coloration. Sa dissolution azotique concentrée présentait les bandes d'ab-

---

échappé dans la purification de l'yttria brute, et qui se concentre dans la portion non décomposée des azotates, comme l'ont remarqué MM. Bahr et Bunsen.

Notons en passant que MM. Clève et Hoglund attribuent à tort une couleur jaune rougeâtre à l'yttria, préparée par la calcination de son azotate, ce qui peut faire supposer qu'ils ne l'ont pas obtenue tout à fait pure et qu'elle renfermait probablement la terbine dont ils nient l'existence.

sorption de l'erbine très-prononcées, mais très-faiblement aussi la bande caractéristique du didyme dans le jaune orangé. Soumise au traitement connu par le sulfate de potasse, elle a laissé séparer une très-petite quantité d'oxyde didymique; la terre demeurée en dissolution a été précipitée par la potasse caustique, lavée, convertie en oxalate et calcinée. Sa couleur jaune n'avait pas subi de diminution sensible. Redissoute dans l'acide azotique, elle n'a plus offert que des bandes d'absorption de l'erbine. Il n'est donc pas possible d'attribuer la couleur jaune de cette terre à la présence du didyme.

J'ai voulu cependant aller au-devant d'une objection qui pourrait encore être soulevée. On pourrait peut-être supposer qu'un mélange d'erbine et d'yttria, dans certaines proportions, pourrait empêcher la précipitation du didyme par le sulfate de potasse, et, ce qui serait encore plus invraisemblable, empêcher la manifestation de son spectre d'absorption.

La terre sur laquelle j'avais fait l'essai précédent ayant un équivalent moyen d'environ 96, j'ai fait un mélange d'yttria et d'erbine, pures toutes les deux, dans des proportions telles qu'il présentât ce même équivalent, et j'ai ajouté à ce mélange 5 pour 100 d'oxyde de didyme. Les trois terres ont été dissoutes par l'acide azotique, précipitées par l'acide oxalique et l'oxalate calciné. J'ai obtenu ainsi une terre dont la coloration présentait quelque analogie avec celle de la terre extraite de l'yttria, mais cependant avec une nuance brun prononcé. Sa dissolution offrait les bandes d'absorption de l'erbine et du didyme. On l'a soumise au traitement par le sulfate de potasse, exactement comme on l'avait fait pour la terre jaune de l'yttria. J'ai séparé un poids d'oxyde didymique sensiblement égal à celui que j'avais introduit dans le mélange. Quant à la terre demeurée en dissolution, après avoir été convertie en oxalate et calcinée, elle n'a plus offert de couleur jaune.

Ainsi le mélange d'yttria et d'erbine n'empêche nullement la séparation de l'oxyde didymique. La couleur jaune de la terre extraite de la gadolinite est bien due à l'existence d'une terre spéciale, la terbine. Je ne crois pas qu'aucun doute puisse rester sur ce fait.

S'il est facile de démontrer ainsi l'existence de la terbine, la séparation et la purification de cette base offrent au contraire des difficultés que je n'ai point réussi à surmonter entièrement.

J'ai repris les produits successifs obtenus précédemmeut par la décomposition des azotates. Laissant de côté les produits les plus rapprochés des extrêmes, dont la coloration très-faiblement jaunâtre indiquait qu'ils ne renfermaient que très-peu de terbine, j'ai réuni tous ceux qui étaient plus fortement colorés en deux séries, l'une comprenant tous ceux dont la solution ne présentait ni les bandes d'absorption de l'erbine, ni aucune coloration rose, et qui ne devait être que des mélanges d'yttria et de terbine, l'autre renfermant tous les produits à bande d'absorption ; ils devaient renfermer la terbine et l'erbine, et probablement aussi de l'yttria, mais celle-ci en moindre proportion. Les deux masses ainsi obtenues ont été soumises séparément au traitement par les précipitations partielles par l'acide oxalique. Voici comment je l'exécute :

La terre est dissoute dans huit à dix fois son poids d'acide azotique; on y ajoute à peu près autant d'eau, on porte à l'ébullition et l'on verse dans la liqueur bouillante, à l'aide d'une pipette graduée, un volume déterminé d'une solution saturée et froide d'acide oxalique. Il se forme par le refroidissement un dépôt cristallin d'oxalate, qu'on sépare au bout de vingt-quatre heures. La liqueur est reportée à l'ébullition et additionnée d'une nouvelle quantité d'acide oxalique, etc. On arrive bientôt à connaître les quantités de cet acide qu'il faut employer pour partager la terre dissoute en cinq produits successifs à peu près

égaux en poids. Il reste toujours à la fin une portion de terre qu'une nouvelle addition d'acide oxalique ne précipite plus dans la liqueur acide. On l'obtient en évaporant la liqueur à siccité pour chasser l'acide azotique et faisant bouillir le résidu avec un peu d'acide oxalique. Ce dernier produit est toujours fort peu coloré, et presque uniquement formé d'yttria : on peut le laisser de côté.

Quant aux cinq précipités successifs ainsi obtenus, on recommence sur chacun d'eux la même série d'opérations en suivant la même marche que lors des décompositions successives des azotates, de manière à séparer de plus en plus les terres dont les oxalates sont les moins solubles dans l'acide azotique de celles qui résistent le plus longtemps à cette méthode de précipitation.

En soumettant à ce traitement le mélange d'yttria et de terbine, on arrive au résultat suivant.

Les premiers précipités d'oxalate donnent par calcination une terre dont la couleur, d'un jaune orangé pur, devient de plus en plus foncée et dont l'équivalent s'élève graduellement. Les derniers précipités, au contraire, sont d'un jaune très-pâle et se rapprochent de plus en plus de l'yttria par la diminution de la couleur et l'abaissement de l'équivalent.

Mais, à mesure que la terbine se sépare ainsi de l'yttria, les traces de didyme et d'erbine, qui avaient échappé aux méthodes de séparation précédentes, s'accumulent aussi dans ces premiers précipités. Lors donc qu'on est arrivé au point où de nouvelles précipitations partielles ne déterminent plus une augmentation de la coloration et ne séparent plus que des quantités insignifiantes d'yttria, il faut soumettre le produit au traitement par le sulfate de potasse pour le débarrasser du didyme. Quant à la petite quantité d'erbine qui demeure dans la terbine, je ne connais aucun moyen de la séparer [1].

---

[1] J'emploie à dessein le terme d'*équivalent* pour désigner la quantité

L'équivalent des derniers produits obtenus par cette méthode atteignent 116; mais il est évident qu'ils sont mélangés d'erbine qui doit en élever l'équivalent.

En comparant l'intensité des bandes d'absorption observées dans la solution azotique de cette terbine avec celle d'une solution d'erbine pure, je ne crois pas pouvoir estimer à plus de 6 à 8 pour 100 la quantité d'erbine qu'elle pouvait renfermer. Or, en admettant pour l'équivalent de l'erbine le nombre 129, résultat moyen des expériences de MM. Bahr, Bunsen, Clève et Hoglund, la présence de 10 pour 100 de cette terre dans la terbine n'élèverait que de 1,3 son équivalent apparent. Je crois donc pouvoir prendre le nombre 115 comme représentant approximativement l'équivalent de cette terre. Le poids atomique du terbium serait donc 99 ou 148,5, suivant que l'on adoptera la formule TrO ou Tr^2O^3. Ce n'est évidemment là qu'une première approximation.

Je résumerai d'ailleurs ici les principaux caractères de cet oxyde. Sa couleur, après une calcination modérée, est d'un jaune orangé pur, mais très-foncé. Il se décolore complétement quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, ou quand on le soumet à une très-forte calcination. Dans ce dernier cas, il ne se réoxyde plus quand on le chauffe au contact de l'air. Cette décoloration n'est accompagnée que d'une diminution de poids très-faible, comme pour l'oxyde didymique.

Il se dissout lentement, mais complétement, même dans

de base contenant un atome (16) d'oxygène, sans me préoccuper de sa constitution atomique, bien que je considère comme fort probable l'opinion émise, pour la première fois, par M. Mendeleef, appuyée par les recherches de M. Nilson et par les déterminations récentes des chaleurs spécifiques des métaux de la cérite, sur la triatomicité de tous les métaux de ce groupe.

Je me suis servi d'ailleurs, pour déterminer cet équivalent, de la méthode exposée par MM. Baher et Bunsen, reposant sur la conversion directe de l'oxyde fortement calciné en sulfate, et sur l'augmentation de poids qui en résulte.

les acides très-étendus, dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore. Ses sels sont complétement incolores. Ils ne possèdent probablement aucun spectre d'absorption ; en effet, les raies observées pour des dissolutions concentrées sont très-faibles, et coïncident entièrement avec celles de l'erbine, que je n'ai jamais réussi à séparer complétement.

Le sulfate de terbine forme des cristaux incolores, entièrement isomorphes avec ceux des sulfates d'yttria, d'erbine et de didyme, et présentant la même composition. Leur analyse, faite en chassant successivement l'eau au rouge sombre, et l'acide sulfurique par une très-forte calcination, m'a donné :

	Calculé.		Trouvé.
Tr^2O^3......	345	47,32	47,51
$3SO^3$.......	240	32,92	»
8 Aq.......	144	19,76	19,90
	729	100,00	

Les terres jaunes provenant de la décomposition des azotates, et dont les dissolutions présentaient les bandes d'absorption de l'erbine, ont été soumises au même traitement des précipitations successives par l'acide oxalique, mais je n'en ai pas obtenu un résultat satisfaisant.

On parvient bien par cette méthode à éliminer l'yttria en totalité ou au moins en très-grande partie en rejetant les derniers précipités d'oxalate qui donnent par calcination des terres peu colorées. On obtient ainsi un produit dont l'équivalent s'élève graduellement, mais dont la coloration jaune orangé n'atteint jamais l'intensité de celle de la terbine extraite des mélanges qui ne renfermaient que des traces d'erbine, et cesse d'augmenter après un certain nombre de précipitations. Il semblerait même plutôt que la coloration s'atténue légèrement. Les oxalates ont une couleur rose très-prononcée, et les dissolutions pré-

sentent les bandes d'absorption de l'erbine avec une grande intensité.

Il résulte de là que cette méthode ne fournit pas un moyen de séparer l'erbine de la terbine. La quantité de matière sur laquelle j'opérais se trouvait à ce moment tellement réduite, que j'ai renoncé à essayer de recourir de nouveau aux décompositions partielles des azotates, ou à tenter d'autres procédés de séparation.

Je dois cependant signaler deux faits dont je ne vois pas d'explication satisfaisante, et qui pourraient peut-être faire supposer que l'opinion, émise dans le Mémoire précédent par M. Delafontaine, de l'existence d'une quatrième terre, jaune comme la terbine, n'est pas sans quelque probabilité.

Bien que la terre jaune extraite du mélange précédent eût été soumise à un si grand nombre de précipitations par l'acide oxalique, en présence d'un excès d'acide azotique, qu'il est difficile de croire qu'elle renfermât encore une proportion notable d'yttria ; bien qu'elle contînt au contraire une quantité considérable d'erbine, que je ne puis guère estimer à moins de moitié de son poids, à en juger par l'intensité de son spectre d'absorption, son équivalent ne s'est pas élevé au delà de 117, ce qui peut difficilement se concilier avec l'hypothèse d'un mélange d'erbine et de terbine (équivalents 129 et 115) aussi riche en erbine.

D'autre part, j'ai constaté, comme M. Delafontaine, que le formiate de terbine est beaucoup moins soluble que ceux d'erbine et d'yttria. L'idée de fonder sur ces différences une méthode de séparation de la terbine vient naturellement à l'esprit. J'ai essayé de l'appliquer aux mélanges précédents, mais je n'ai pas obtenu un résultat satisfaisant. Les terres converties en formiates et traitées successivement par de petites quantités d'eau m'ont donné une série de produits qui ne différaient pas beaucoup les uns des autres par leur coloration ni par leur équivalent. J'en avais con-

clu que le formiate de terbine, malgré sa moindre solubilité, est entraîné par ceux des deux autres terres et je n'ai pas poursuivi plus loin cet essai.

M. Delafontaine annonçant qu'il réussit bien par ce procédé à extraire la terbine des mélanges qui la contiennent, on pourrait peut-être supposer que l'insuccès de ma tentative tiendrait à ce que le produit sur lequel je l'ai faite n'aurait pas seulement renfermé la terbine, mais une autre terre également jaune; mais cette hypothèse repose sur des présomptions trop vagues pour que j'y attache de l'importance.

M. Delafontaine ayant eu l'obligeance de m'envoyer une provision de samarskite, j'ai l'intention de soumettre les terres extraites de ce minéral au même traitement que celles de la gadolinite.

ADDITION.

Depuis la rédaction des pages précédentes, j'ai soumis à une nouvelle purification toute la portion de terbine que je considérais comme la plus pure. Je l'ai dissoute dans l'acide formique et évaporée, en rejetant les dernières eaux mères dans lesquelles l'yttria et l'erbine avaient dû se concentrer, et qui ont donné une terre d'une nuance un peu moins foncée. J'ai repris par l'eau jusqu'à ce qu'il ne restât qu'une très-faible quantité de résidu, dans lequel se serait trouvé le didyme, dont le formiate est presque insoluble. La dissolution précipitée par l'acide oxalique a donné une terre dont la solution azotique ne m'a offert aucune raie d'absorption; il est vrai que je n'avais plus que 2 grammes de terbine ainsi purifiée.

La détermination de son équivalent m'a ramené au nombre 115, que j'ai indiqué plus haut comme le plus probable.

Je ne terminerai pas cette Note sans exprimer ma conviction, semblable à celle de M. Delafontaine, que les

résultats différents obtenus par d'autres chimistes doivent être attribués à ce qu'ils auront précipité la plus grande partie de la terbine par le sulfate de potasse avec les oxydes cériques. Il ne suffit pas en effet, pour opérer la séparation des deux groupes de terres, d'ajouter à leur solution une solution concentrée de sulfate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. Il faut de plus faire digérer ce précipité avec de nouvelles quantités de sulfate de potasse, et cela chaque fois pendant un ou deux jours, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne se trouble plus par l'addition d'acide oxalique. Cela exige des volumes très-considérables de la solution saturée de sulfate de potasse, surtout si l'on ne s'est pas gardé de toute application de la chaleur ou de l'emploi de dissolutions trop chaudes de ce sel au début de l'opération.

Il y a même avantage à recueillir à part toutes les dernières liqueurs qui donneront une terre très-jaune, riche en terbine.

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE AVEC LE MUCOR CIRCINELLOIDES;

Par M. Ulysse GAYON.

Les recherches de M. Pasteur ont établi que certains êtres organisés, ou leurs éléments cellulaires, privés d'oxygène libre, peuvent continuer de vivre aux dépens des matériaux qui les composent ou les environnent, et principalement de ceux dont la décomposition dégage de la chaleur. Dans ces conditions, ils donnent lieu aux phénomènes de fermentations proprement dites.

Plusieurs petites plantes microscopiques déterminent ainsi des fermentations alcooliques, lorqu'on les submerge dans des milieux sucrés nutritifs : telles sont les levûres de la bière et du vin, le *Mucor racemosus* et le *Mucor mu-*

cedo, l'*Aspergillus glaucus*, le *Penicillium glaucum*, qui deviennent alors, à des degrés divers, de véritables ferments [1].

J'ai rencontré deux autres moisissures, le *Mucor circinelloides* et le *Mucor spinosus*, qui jouissent, elles aussi, de la propriété de vivre au milieu des moûts sucrés, sans oxygène libre. L'activité de la première est remarquable et permet d'obtenir des fermentations complètes. J'ai profité de cette circonstance pour comparer les produits de décomposition du sucre sous son influence et sous l'influence de la levûre de bière ordinaire [2].

I. — *Culture du* Mucor circinelloides *à l'état de pureté; ses caractères*

Le Mucor qui fait le sujet de cette étude a été trouvé dans un flacon contenant du sucre brut de canne qui avait fermenté spontanément [3]. Voulant étudier la cause de la fermentation, j'ai dissous une petite quantité du sucre dans de l'eau distillée et versé quelques gouttes de la solution dans un ballon de moût de bière pur. Il se déve-

---

(1) PASTEUR, *Études sur la bière*, p. 86 et suivantes; 1876.

(2) Quelques-uns des résultats de ce travail ont été communiqués à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (séance du 22 mars 1877) et à l'Académie des Sciences (séance du 7 janvier 1878).

(3) Le sucre dont il s'agit avait été avarié pendant la traversée. Il était composé de :

Sucre cristallisable	83,50
Sucre réducteur	5,44
Cendres	0,29
Eau	8,38
Matières indéterminées	2,39
	100,00

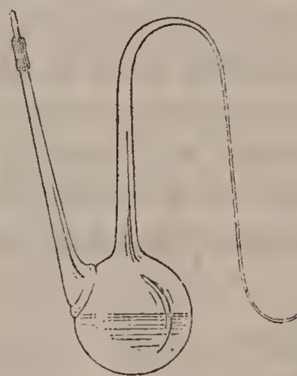
De l'eau avait dissous la surface des cristaux en les recouvrant d'un sirop épais. Bien qu'il arrive que la fermentation s'établisse dans des sirops contenant jusqu'à 50 pour 100 de sucre, l'exemple précédent m'a paru curieux et digne d'être noté.

loppa un mycélium épais qui ne tarda pas à être soulevé par de grosses bulles de gaz, tandis que du fond du ballon partaient une multitude de bulles plus petites, comme il arrive dans une fermentation ordinaire. L'examen microscopique du dépôt ne montra cependant aucune cellule de levûre proprement dite; il n'y avait que des filaments de moisissure, très-renflés, de grosses cellules sphériques, issues évidemment de ces filaments, et une grande quantité de cellules ovales, très-petites, plus petites que la levûre de bière, isolées les unes des autres, qui paraissaient être une de ces productions que M. Pasteur a désignées sous le nom de *Torulas* (*Pl. IV, fig.* 8).

Je fis successivement plusieurs ensemencements dans du moût de bière pur, et j'obtins toujours, avec la fermentation, le développement simultané des deux petites plantes. Comme il était impossible, dans ces conditions, de faire la part de chacune d'elles dans la décomposition du moût, je disposai l'expérience suivante :

Le 5 avril 1876, j'ensemence un ballon Pasteur à deux cols A, contenant du moût de bière pur (*fig.* 1).

Fig. 1.



Le 25, j'ensemence un nouveau ballon B de moût de bière avec une prise faite dans le précédent.

Le 6 mai, la fermentation étant très-ralentie dans A et, au contraire, très-active dans B, je décante la bière, et je verse les dépôts dans deux éprouvettes à pied contenant du moût de bière.

Avec le dépôt A, j'obtiens un liquide trouble, une mousse fine et peu abondante, un dépôt grisâtre, formé en grande partie de petites cellules ovales; la bière, distillée le 16 mai, donne $1^{cc},5$ pour 100 d'alcool.

Avec le dépôt B, j'obtiens un liquide clair, une mousse grosse et épaisse, un dépôt brun volumineux, formé en grande partie de grosses cellules sphériques; la bière, analysée le 16 mai, donne $3^{cc},7$ pour 100 d'alcool.

Ces résultats différents font pressentir que les grosses cellules sphériques, nées de la moisissure, excitent seules la fermentation, à la manière des cellules du Mucor vulgaire déjà étudié par le botaniste allemand Bail en 1856, et que les petites cellules ovales sont bien une production secondaire analogue aux Torulas. Cette hypothèse a été vérifiée dans la préparation même de la Mucorinée à l'état de pureté.

On sait que les Torulas sont des êtres essentiellement aérobies; si donc on sème à la fois dans du moût une moisissure et une Torula, la moisissure, en se développant, fera fermenter le moût; l'acide carbonique dégagé chassera l'air du ballon, et la Torula ne pourra pas se multiplier. En recommençant ainsi plusieurs fois, à la condition de prendre toujours la semence dans des liquides en pleine fermentation, on arrivera, après quelques générations, à éliminer complétement la Torula et à posséder la moisissure tout à fait pure.

En suivant cette marche, et profitant d'ailleurs de ce fait, que les cellules que je considère comme une impureté se développent moins aisément dans le moût de raisin que dans le moût de bière, il m'a suffi de trois cultures rapprochées pour en débarrasser la moisissure. Cette impureté était donc bien une Torula.

Dans ce genre de recherches, on ne doit pas se hâter de conclure à une pureté définitive. En voici la preuve : j'ensemençais du moût de raisin, puis j'étudiais le dépôt en le

semant dans du moût de bière; le second ballon de moût de bière ainsi obtenu donna une fermentation rapide, et l'examen microscopique fait alors avec grand soin ne montra que de grosses cellules de la moisissure-ferment, sans trace de Torula. Mais, trois semaines après, la fermentation étant achevée depuis quelques jours, le dépôt, de couleur brune, se recouvrit d'une couche grisâtre, formée exclusivement de globules de Torula. Ainsi les quelques cellules que j'avais dû semer en même temps que la moisissure ne s'étaient multipliées qu'après la diffusion de l'acide carbonique et l'entrée de l'air extérieur par le tube effilé du ballon. La troisième culture dans le moût de bière resta au contraire toujours pure, et servit aux expériences rapportées dans ce Mémoire.

Pour déterminer la moisissure précédente, j'ai utilisé es petites cuves de MM. Van Tieghem et Le Monnier [1]. Quelques cellules-ferment, semées dans une goutte de moût de bière étendu d'eau, ont rapidement germé et végété; le mycélium, unicellulaire comme celui des Mucors, a donné naissance en différents points à des filaments fructifères terminés par des sporanges grisâtres, de forme sphérique; sur chacun de ces filaments est née une nouvelle branche, terminée elle aussi par un sporange qui a rejeté le précédent sur le côté; une troisième génération de sporanges a rejeté la deuxième sur le côté opposé à la première, et ainsi plusieurs fois, de sorte que, finalement, les filaments fructifères portent à leurs extrémités de petites grappes de quatre, cinq et six sporanges, dont le diamètre va en diminuant de la base au sommet.

Chaque sporange est incrusté de petites aiguilles cristallines. La déhiscence se fait par déchirure de la membrane, et laisse un sac vide au fond duquel on aperçoit une columelle à peu près sphérique.

---

(1) VAN TIEGHEM et LE MONNIER : *Recherches sur les Mucorinées* (*Annales des Sciences naturelles*, 5e série, *Botanique*, t. XVII; 1873).

Les spores sont elliptiques, et mesurent de 4 à 5 millièmes de millimètre de longueur sur 2 à 3 de largeur.

L'ensemble de ces caractères, qui sont représentés dans les *fig.* 1 à 6 de la *Pl. IV*, se rapporte au *Mucor circinelloides*, signalé par M. Van Tieghem dans ses *Nouvelles recherches sur les Mucorinées* (1) et décrit dans son *Troisième Mémoire sur les Mucorinées* (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. IV, p. 390).

II. — *Fermentation des liquides sucrés avec le* Mucor circinelloides.

1° *Moût de bière.* — Lorsqu'on sème du *Mucor circinelloides* dans un ballon contenant du moût de bière pur, il se forme d'abord un mycélium normal, à la faveur de l'oxygène dissous dans le moût; puis les tubes déliés de ce mycélium se renflent, se cloisonnent et se terminent par es grosses cellules sphériques dont nous avons déjà parlé, let dont le diamètre atteint 20 et 25 millièmes de millimètre Celles-ci se détachent ensuite et tombent au fond du ballon, où elles constituent une véritable levûre qui se reproduit par bourgeonnement, sous la forme sphérique, tant qu'elles sont privées d'oxygène libre. Les bourgeons naissent en grand nombre, mais en des points irrégulièrement distribués, à la surface des cellules-mères; il n'est pas rare d'en compter six ou huit de dimensions et d'âges différents (*Pl. IV*, *fig.* 7). Dans les jeunes, le protoplasma est transparent et homogène; dans les plus âgés, il est granuleux et creusé de nombreuses vacuoles sphériques, petites et serrées, qui ont l'aspect de spores. Cette sporulation n'est qu'apparente, car si l'on brise l'enveloppe des cellules par pression sur les lamelles, pendant l'observa-

(1) *Annales des Sciences naturelles*, 3e série, *Botanique*, t. I, p. 94 du Mémoire.

tion microscopique, on voit le contenu diffluer en fines granulations et les vacuoles disparaître complétement. Plus tard, le protoplasma des cellules jaunit et s'épaissit; les sphères se déforment et se rident, comme il arrive avec des filaments de mycélium ou des globules de levûre qui séjournent longtemps au contact d'un liquide devenu impropre à leur développement (1).

Les cellules-ferment du Mucor ne peuvent point être confondues avec des cellules de levûre de bière ou *Saccharomyces*, car, même après une longue série de générations à l'état sphérique, dans les moûts privés d'air, elles reproduisent le mycélium normal, dès qu'on les replace dans des liquides très-aérés.

Pendant que les cellules sphériques dont il s'agit se multiplient, il se dégage de nombreuses bulles d'acide carbonique, et le moût fermente avec activité, surtout en été, à la température de 30 à 35 degrés. La fermentation s'achève sans que le liquide se soit jamais troublé, parce que la levûre de Mucor reste constamment au fond du ballon. Cette limpidité, déjà signalée par M. Pasteur, paraît être un caractère général des fermentations par les Mucorinées; on ne l'observe pas avec les levûres alcooliques ordinaires.

La bière obtenue avec le *Mucor circinelloides* a un goût de prunes, qui ne peut être attribué au moût, car le même moût a donné le goût ordinaire de la bière avec de la levûre de bière pure.

Voici la marche complète d'une expérience :

Le 10 juillet, j'ensemence un ballon à deux cols contenant 150 centimètres cubes de moût de bière pur.

---

(1) Les cellules-ferment peuvent rester longtemps dans le liquide qu'elles ont fait fermenter, sans perdre la propriété de se régénérer, soit à l'état de ferment, soit à l'état de moisissure ordinaire. J'ai constaté, par exemple, qu'elles étaient encore vivantes après sept mois, mais qu'elles étaient mortes après neuf mois.

Le 11, la moisissure a végété en mycélium; il ne se dégage encore aucune bulle de gaz.

Le 12, quelques îlots de mousse fine à la surface du liquide; le volume du mycélium ne paraît pas s'être accru.

Les jours suivants, la mousse augmente, ainsi que le dépôt du ferment; puis la fermentation se ralentit.

Le 18 août, la fermentation est finie; on décante la bière et on la distille. Le produit condensé, très-peu acide, est redistillé avec de l'eau de chaux, et l'on obtient, en définitive, $5^{cc},1$ ou $4^{gr},1$ d'alcool pour 100 centimètres cubes de bière.

Le dépôt est formé de Mucor pur, à l'état de cellules sphériques, encore bourgeonnées; il reste une quantité notable des matières sucrées du moût.

La proportion d'alcool est remarquable, car elle montre que le *Mucor circinelloides* possède, comme ferment, une activité très-grande. Il résulte du tableau suivant qu'elle est comparable à l'activité de la levûre de bière et supérieure à celle des moisissures déjà étudiées par M. Pasteur :

Nature du ferment.	Proportion d'alcool pour 100 en poids.
	gr
Aspergillus glaucus...........	1,2
Mucor mucedo...............	1,8
Mucor racemosus.............	3,4 (1)
Mucor circinelloides...........	4,1
Levûre de bière..............	4,4 (2)

Les deux derniers nombres sont un peu trop faibles, parce qu'ils résultent de fermentations faites dans des bal-

(1) Ce nombre et les précédents sont extraits de l'ouvrage de M. Pasteur : *Études sur la bière*, p. 102, 134 et 138.

(2) Ce nombre a été obtenu avec de la levûre de bière pure dans un ballon à deux cols contenant du moût de même fabrication que celui qui a fermenté avec le *Mucor circinelloides*.

lons à deux cols dont la tubulure effilée s'ouvrait directement dans l'air extérieur. En effet, l'acide carbonique, en se dégageant, entraîne une petite quantité d'alcool; mais je me suis assuré directement que la perte est toujours faible, et qu'elle ne dépasse pas $0^{gr},2$ à $0^{gr},5$ pour 100.

2° *Moût de raisin.* — Le *Mucor circinelloides* conserve son caractère ferment avec les divers moûts sucrés, notamment avec le moût de raisin. On a vu déjà que ce dernier milieu avait été utilisé dans la préparation de la moisissure à l'état de pureté.

a. Le 19 mai, je sème de grosses cellules sphériques de Mucor dans un ballon Pasteur à deux tubulures, contenant du moût de raisin pur.

Les jours suivants, la fermentation s'établit lentement et continue sans activité.

Le 6 juillet, le dégagement d'acide carbonique a cessé; on distille, et l'on obtient $4^{cc},6$ pour 100 d'alcool.

b. Le 4 juillet, ensemencement d'un nouveau ballon de moût de raisin.

Le 7, le mycélium, qui s'est formé dans la masse du liquide, est soulevé et soutenu à la surface par de grosses bulles de gaz; la fermentation est bien établie.

Le 1er août, la fermentation est achevée; après deux distillations, on obtient $4^{cc},5$ pour 100 d'alcool. Le sucre n'est pas complétement épuisé; il en reste environ 3 grammes pour 100 centimètres cubes de liquide.

c. Le 6 juillet, je mets en expérience un ballon de moût de raisin, qui fermente comme les précédents; je l'abandonne à lui-même jusqu'au 3 février suivant.

Le vin obtenu est plat, peu vineux, mais d'un goût agréable; il contient $4^{cc},7$ pour 100 d'alcool.

Ainsi le moût de raisin a fermenté en donnant une quantité d'alcool comparable à celle que fournit le moût de bière dans les mêmes conditions. La richesse alcoolique ne paraît pas pouvoir dépasser le chiffre de 5 pour 100; et,

quelle que soit la durée de la fermentation, il reste toujours du sucre non décomposé.

3° *Glucose et lévulose.* — J'ai cherché si les sucres réducteurs, de même composition que ceux du moût de raisin et du moût de bière, pourraient fermenter en dissolution dans l'eau pure. Il fallait commencer par accumuler du ferment, afin que, mis en contact avec les dissolutions précédentes, il pût leur céder une quantité suffisante de matières nutritives. Cette production de levûre a été faite par des fermentations successives de moût de bière dans des ballons Pasteur à deux cols, puis le dépôt a été lavé et mis avec les liquides sucrés.

Voici d'ailleurs la série des opérations :

Le 24 mars, je prépare trois ballons contenant chacun 150 centimètres cubes de moût de bière pur, et j'y sème du ferment de Mucor.

Le 5 juin, la fermentation est achevée depuis longtemps, et la moisissure est restée pure : la bière est décantée et remplacée par 150 centimètres cubes de nouveau moût de bière pur.

Le 21, la bière, encore en fermentation, est remplacée par 150 centimètres cubes de moût de bière.

Le 27, la fermentation est très-active, et la levûre très-jeune et bien bourgeonnée. Je décante alors la bière, et je la remplace par 150 centimètres cubes d'eau distillée pure, dans le but d'enlever toute trace de matières sucrées.

Le 28, la levûre est tassée au fond des trois ballons; je décante l'eau qui la recouvre, et je la remplace respectivement par des dissolutions contenant :

1° 15 grammes de glucose ordinaire du commerce;
2° » » du sucre interverti;
3° » lévulose du même sucre interverti.

Toutes ces manipulations ont été faites en prenant les

précautions d'usage, pour éviter l'introduction de germes d'impureté.

Les jours suivants, la fermentation s'est établie régulièrement dans les trois ballons, mais avec moins d'activité que dans le moût de bière.

Le 31 juillet, je distille les liquides fermentés, et je trouve les quantités suivantes d'alcool total :

Avec le glucose ordinaire................	$5^{cc},8$
Avec le glucose du sucre interverti.........	5,2
Avec le lévulose.........................	5,5

Les cellules de levûre sont peu bourgeonnées, et beaucoup paraissent épuisées.

Bien que la fermentation parût achevée et qu'il ne se dégageât plus de bulles d'acide carbonique, les liqueurs fermentées contenaient encore une proportion notable de sucre réduisant le tartrate cupropotassique. Quoi qu'il en soit, les sucres réducteurs fermentent donc avec le Mucor, sans être accompagnés des éléments nutritifs qu'on trouve avec eux dans les moûts de raisin ou de bière. De plus, comme la moisissure-ferment continue à vivre, quoique péniblement, on voit qu'elle peut prendre elle-même les éléments minéraux et azotés dont elle a besoin pour son développement : c'est une propriété qu'elle partage avec les levûres alcooliques ordinaires.

4° *Sucre de canne.* — Il reste maintenant à examiner comment le Mucor ferment se comporte avec le sucre de canne. Cette étude a présenté des particularités inattendues qui ont exigé plusieurs séries d'expériences.

I. *Eau sucrée pure.* — Le 10 juillet 1876, je décante de la bière, en fermentation depuis le 16 mai, dans un ballon à long col de 200 centimètres cubes environ de capacité ; je lave le dépôt deux fois à l'eau distillée, puis je le remets dans le ballon, que je remplis complétement d'eau sucrée à 10 pour 100. Ce dépôt est formé presque exclusivement

de grosses cellules sphériques de Mucor, au milieu desquelles on constate quelques rares globules de Torula, sans levûre alcoolique proprement dite, sans bactéries ni vibrions.

Les jours suivants, la moisissure pousse un léger mycélium qui flotte au-dessus du dépôt, puis la fermentation s'établit et continue avec beaucoup de lenteur, à la température ordinaire du laboratoire.

Le 3 février 1877, la fermentation n'est pas encore terminée; le liquide réduit la liqueur de Fehling, et l'on constate, au microscope, une grande quantité de Torulas mêlées à des cellules vieilles, jaunes et ridées de Mucor.

Le 30 octobre, la fermentation est achevée depuis plusieurs semaines; le liquide est clair, le dépôt fortement tassé; une couronne blanche de Torulas adhère aux parois du col au niveau du liquide. Une partie de l'alcool a été transformée en acide acétique ([1]); néanmoins, il en reste $9^{cc},2$. Le sucre n'a pas été entièrement décomposé, et la levûre, très-épuisée, paraît morte.

II. *Eau de levûre sucrée.* — Comme l'eau de levûre est un milieu très-nutritif, il n'est pas nécessaire de préparer d'avance du ferment. Aussi, le 19 mai, je sème des traces de Mucor, contenant de rares globules de Torulas dans un ballon Pasteur à deux cols, où l'on a fait bouillir de l'eau de levûre sucrée à 10 pour 100, et la moisissure végète rapidement. Elle forme d'abord un mycélium qui envahit tout le liquide, et qui vient ensuite flotter à la surface où il est soulevé par des bulles d'acide carbonique. La fermentation s'établit donc comme dans les cas précédents; elle donne un dépôt grisâtre qui s'amasse au fond du ballon.

Le 22 juin, la fermentation n'est pas achevée; néanmoins, on met fin à l'expérience, et l'on recueille $5^{cc},5$ d'alcool. La levûre est constituée en grande partie par des

---

([1]) Je reviendrai ailleurs sur la production d'acide acétique dans cette expérience.

tubes mycéliens et de grosses cellules sphériques, mélangées de globules de Torula (*Pl. IV, fig.* 8).

Ainsi la moisissure a produit la fermentation du sucre de canne, soit dans l'eau pure, soit dans un milieu nutritif, et rien ne semble devoir distinguer ce phénomène de la fermentation du même sucre avec la levûre ordinaire. Notons cependant deux circonstances sur lesquelles nous aurons à revenir : le développement préalable du Mucor sous forme de mycélium et la présence de la Torula.

Les expériences suivantes ont été faites avec du Mucor pur.

III. *Eau sucrée pure.* — Je commence par accumuler du ferment en faisant trois fermentations successives de moût de bière dans un même ballon.

Le 15 février, je décante la dernière bière pendant qu'elle est en pleine fermentation, et je la remplace par 150 centimètres cubes d'eau distillée pure.

Le 16, je renouvelle l'eau distillée.

Le 17, je décante l'eau distillée et je fais passer tout le dépôt, ainsi bien lavé, dans un deuxième ballon où ont bouilli 200 centimètres cubes d'eau contenant 10 grammes de sucre de canne.

Les jours suivants, la moisissure a végété comme d'habitude, c'est-à-dire en formant un mycélium qui s'élève au-dessus du dépôt.

Le 21 mars, après plus d'un mois de contact avec l'eau sucrée, il n'y a pas encore fermentation ; le mycélium a simplement continué à croître, et il occupe environ la moitié du volume du liquide ; il n'est point soulevé comme plus haut, par des bulles d'acide carbonique.

Ce résultat imprévu paraît d'autant plus singulier qu'un ballon, préparé dans les mêmes conditions avec de la levûre de bière, fermente parfaitement. Comment expliquer cette différence ? Pour le chercher, je fais une prise dans le ballon à Mucor et une dans le ballon à levûre, et après

ébullition avec de la liqueur de Fehling, je constate une réduction insensible dans le premier cas, et au contraire une réduction très-abondante dans le second. Le sucre en contact avec le Mucor ne fermente donc pas, parce qu'il n'est pas interverti.

Aussi, le 23 mars, je fais passer dans le ballon qui le contient un fragment de papier recouvert de ferment inversif ([1]), et aussitôt la fermentation commence ; les bulles de gaz se dégagent d'abord de la surface même du papier, puis successivement, des différents points du liquide, au contact du mycélium et du dépôt, à mesure que le ferment, en se dissolvant, détermine l'interversion du sucre.

Le 25 avril, la fermentation continue lentement. Le 27 juin, le dégagement gazeux a cessé depuis plusieurs jours, mais tout le sucre n'a pas fermenté, car la liqueur de Fehling est encore réduite. L'alcool obtenu mesure $5^{cc},9$.

Un examen microscopique attentif ne montre ni levûre alcoolique, ni Torula ; le Mucor est resté parfaitement pur.

IV. *Eau de levûre sucrée.* — L'expérience reprise avec de l'eau de levûre sucrée a donné le même résultat.

Le 29 août, je sème de la levûre pure de Mucor dans 150 centimètres cubes d'eau de levûre sucrée pure.

Le 31, il n'y a pas encore de bulles de gaz, bien que d'ordinaire, en deux jours, le sucre avec la levûre alcoolique, le glucose avec le Mucor soient en pleine fermentation. D'ailleurs, il n'y a pas interversion.

Je fais passer un fragment de papier recouvert de ferment glucosique; des bulles de gaz commencent alors à se dégager lentement.

Le 10 octobre, la fermentation est achevée; le liquide distillé donne $1^{cc},5$ d'alcool. La levûre ne contient que des

---

([1]) Ce ferment a été préparé suivant la méthode de M. Berthelot, il y a déjà quatre années. Il conserve donc très-longtemps sa singulière activité.

cellules sphériques, sans Torula. Il est probable que la décomposition du sucre a cessé quand l'activité du ferment inversif a été épuisée.

Il résulte de ces deux expériences, contrairement à la conclusion qui semblait découler des deux premières, que le sucre de canne ne fermente pas avec le *Mucor circinelloides,* à moins qu'il n'ait été préalablement interverti.

Dans les expériences I et II, le sucre a fermenté, il a donc été interverti ; mais quelle a été la cause de l'interversion? Faut-il la chercher dans le développement de la moisissure sous la forme de mycélium, ou dans la présence de la petite Torula qui accompagnait le Mucor?

La première hypothèse est contraire au résultat de l'expérience III, où l'on a vu le sucre rester plus d'un mois en contact avec le mycélium sans fermentation alcoolique et sans fermentation glucosique. Cependant je l'ai éprouvée par des expériences directes, parce que M. Béchamp avait annoncé que les moisissures jouissent de la propriété d'intervertir les solutions sucrées au milieu desquelles elles végètent [1].

V. Le 19 octobre, je prépare trois ballons, A, B et C, d'eau de levûre sucrée; dans A et B, je fais passer les dépôts, préalablement lavés à l'eau distillée, de deux fermentations précédentes ; dans C, je sème une trace de ce dépôt. Toutes ces opérations sont faites de façon à éviter les impuretés de l'air.

Le 22, mycélium dans les trois ballons, mais beaucoup plus développé dans C que dans A et B; pas de fermentation, pas de réduction de la liqueur de Fehling.

Le 23, je fais passer tout le contenu (liquide sucré et dépôt) du ballon A dans une fiole à fond plat de 1 litre,

---

(1) Béchamp, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 44; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 42; 1858.

préparée comme les ballons à deux cols; l'épaisseur du liquide est de 2 centimètres environ.

Le 28, A, la moisissure a poussé un mycélium volumineux; l'air a été renouvelé deux fois.

B, pas de fermentation, pas de réduction; j'ajoute un fragment de papier recouvert de ferment inversif.

C, pas de fermentation, pas de réduction.

Le 3 novembre, A, la moisissure a encore augmenté de volume, mais n'a pas fructifié; on a renouvelé l'air deux fois depuis le 28 octobre; pas de fermentation, pas de réduction.

B, fermente avec beaucoup d'activité.

C, pas de fermentation, pas de réduction, bien que le mycélium occupe tout le volume du liquide.

Ainsi, même en renouvelant l'air au-dessus du liquide, de façon à augmenter la force végétative de la moisissure, même lorsque le volume entier du liquide est occupé par les filaments du mycélium, le sucre reste intact, sans fermentation ni interversion, tandis qu'il suffit d'une très-petite quantité de ferment glucosique pour l'intervertir et le faire fermenter.

L'expérience suivante a été disposée en vue d'amener la fructification de la moisissure.

VI. Le 18 octobre, je verse dans une cuvette de porcelaine lavée à l'eau bouillante l'eau de lavage de deux dépôts de Mucor; cette eau est riche en cellules sphériques.

Le 22, l'eau est restée pure de vibrions et de moisissures étrangères; je la remplace avec précaution par de l'eau de levûre non sucrée.

Le 26, la moisissure a végété dans la masse du liquide et fructifié sur toute la surface; elle est restée pure; je siphonne avec soin l'eau de levûre et je la remplace par 150 centimètres cubes d'eau de levûre sucrée à 5 pour 100.

Le 27, il n'y a ni fermentation, ni interversion.

Le 28, il n'y a ni fermentation, ni interversion. Le

Mucor est resté pur de moisissures étrangères, mais le liquide a été envahi par des vibrioniens ([1]),

Le *Mucor circinelloides* ne sécrète donc de ferment inversif, ni à l'état de levûre, ni à l'état de mycélium, fructifié ou non ([2]). Les expériences I et II doivent, par suite, être expliquées par une autre cause que par la végétation de la moisissure.

Examinons maintenant l'influence de la Torula. Pour l'établir avec rigueur, j'ai commencé par préparer cette plante à l'état de pureté, à l'aide du ballon à long col de la page 308, où le Mucor était mort. J'ai pris, le 29 octobre, quelques cellules de la couronne blanche qui adhérait au col, au niveau du liquide, et je les ai semées dans un ballon contenant de l'eau de levûre pure. La Torula s'est développée en formant de longues traînées blanches sur les parois du ballon.

Le 2 novembre, je constate au microscope qu'elle est parfaitement pure, et je l'utilise pour les expériences suivantes :

VII. On a vu (Exp. V) que dans le ballon C, qui con-

([1]) J'ai constaté plusieurs fois que des vibrioniens, principalement des bactéries, pouvaient vivre dans un liquide sucré, sans intervertir le sucre; mais il est possible que certaines espèces seulement jouissent de cette propriété.

([2]) Ce résultat est contraire aux observations de M. Béchamp. Dans les expériences que ce savant avait instituées, les spores tombées de l'air dans des dissolutions sucrées avaient donné des flocons de tubes mycéliens, qui sans doute n'avaient pas fructifié. Aussi M. Béchamp dit-il, en général, que les moisissures intervertissent le sucre, sans déterminer la nature de celles qui s'étaient développées.

Cette propriété n'appartient, en effet, qu'à quelques espèces ; non-seulement le *Mucor circinelloïdes*, mais beaucoup d'autres moisissures, le *Mucor mucedo*, le *Mucor spinosus*, le *Rhizopus nigricans* doivent être exceptés. Parmi les moisissures qui en jouissent, on peut citer le *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus niger*) et le *Penicillium glaucum*. C'est probablement cette dernière moisissure, dont les spores sont très-abondantes dans les poussières de l'air, qui s'était formée dans les expériences de M. Béchamp. Il est possible encore qu'il s'y fût développé des Torulas, qui possèdent aussi, comme on va le voir, la propriété d'intervertir le sucre.

tenait de l'eau de levûre sucrée avec un énorme mycélium de Mucor, le sucre n'avait éprouvé ni la fermentation alcoolique, ni la fermentation glucosique.

Le 3 novembre, je l'ensemence avec de la Torula.

Le 5, la Torula s'est à peine multipliée, sans doute parce qu'elle manquait d'air; il n'y a pas de réduction du tartrate cupropotassique.

Le 7, il n'y a pas encore de réduction.

Le 10, quelques rares bulles de gaz soulèvent le mycélium; il y a donc un commencement de fermentation; la liqueur de Fehling est fortement réduite.

Le 16, la fermentation est très-active et la réduction encore notable; des globules de Torula sont mêlés aux cellules sphériques du Mucor.

Ainsi le sucre est resté intact, tant que la Torula, manquant d'air, n'a pas pu se développer; mais, dès que l'air extérieur a été introduit dans le ballon, soit par diffusion à travers le tube effilé, soit plutôt au moment des prises d'essai, la Torula s'est multipliée, et, parallèlement, le sucre a été interverti; puis il a fermenté.

VIII. L'expérience actuelle, inverse de la précédente, conduit au même résultat; ici le Mucor a été semé après la Torula.

Le 2 novembre, je sème des globules de Torula dans un ballon contenant de l'eau de levûre sucrée à 5 pour 100. Je place à côté, pour servir de terme de comparaison, un autre ballon, de la même eau de levûre sucrée.

Le 5, faible développement de la Torula; le sucre ne réduit pas encore la liqueur de Fehling.

Le 7, développement abondant de la Torula; forte réduction de la liqueur de cuivre, mais pas de fermentation; le sucre reste inaltéré dans le ballon témoin.

Le 8, réduction toujours forte; je sème du Mucor très-jeune, pris dans un ballon de moût de bière en pleine fermentation.

Le 10, fermentation active.

Le 16, la fermentation continue; la réduction est encore notable.

Le 30, la fermentation est achevée; tout le sucre a disparu.

L'alcool obtenu mesure $4^{cc},1$ à 15 degrés.

Le ballon témoin est resté sans modification.

Cette double épreuve ne laisse aucun doute sur la cause de l'inversion du sucre dans les expériences I et II. Elle prouve que c'est la Torula qui, joignant son action à celle du *Mucor circinelloides*, a produit l'effet ordinaire de la levûre de bière, et permis la fermentation alcoolique du sucre.

Toutes les expériences que nous venons de rapporter sur le sucre de canne conduisent à une conséquence importante. Elles montrent, en effet, que l'interversion doit précéder nécessairement la fermentation, et elles établissent sur des preuves certaines et directes que le sucre de canne n'est pas directement fermentescible. Il est vrai qu'on admet généralement cette dernière proposition, parce que le sucre, mis avec de la levûre de bière, est interverti avant de fermenter; mais la seule conclusion légitime de ce fait, c'est que le premier phénomène est une condition suffisante du second, tandis qu'il est établi maintenant qu'il en est, en outre, une condition nécessaire.

III. — *Comparaison du* Mucor circinelloides *avec la levûre de bière.*

On vient de voir que l'action du *Mucor circinelloides* diffère profondément de l'action de la levûre de bière sur le sucre de canne, et que, sous aucun de ses états, la moisissure ne peut déterminer la fermentation glucosique. Nous allons comparer maintenant les deux ferments au point de vue des produits qu'ils donnent dans la fermentation

alcoolique du moût de bière et du sucre de canne interverti.

Moût de bière. — 1° Le 10 novembre, je prépare deux ballons Pasteur à deux cols, A et B, dans chacun desquels je fais bouillir 150 centimètres cubes de moût de bière bien filtré; après refroidissement, le moût est resté clair. Le tube effilé de chaque ballon est rejoint à deux flacons laveurs contenant, le premier 80, et le second 20 centimètres cubes d'eau distillée, dans le but de recueillir les traces d'alcool qui pourraient être entraînées pendant le dégagement de l'acide carbonique.

Dans A, je sème du *Mucor circinelloides* pur, et dans B, de la levûre de bière pure; les deux ferments sont pris dans des liquides en pleine fermentation; la levûre employée (*Pl. IV, fig.* 9) est homogène et cultivée depuis deux ans à l'état de pureté.

La température est celle du laboratoire; elle n'a pas dépassé 15 degrés.

Le 12, la fermentation a commencé dans les deux ballons.

Le 13, mousse sur toute la surface dans le ballon à levûre; quelques îlots seulement dans le ballon à Mucor.

Le 14, la mousse diminue dans le premier et augmente dans le second.

Le 20, il ne reste plus que quelques îlots de mousse dans le ballon à levûre; la fermentation est très-active avec le Mucor.

Le 26, la fermentation est insensible avec la levûre; elle continue lentement avec le Mucor.

Le 12 décembre, la fermentation est insensible dans le ballon à Mucor.

Les liquides fermentés ont été analysés; la levûre a été pesée après lavage et dessiccation à 100 degrés.

L'alcool a été mesuré après deux distillations, dont la dernière est faite avec de l'eau de chaux.

Voici le résultat des analyses :

	Ballon A (mucor).	Ballon B (levûre).
Poids total du ferment.	0gr,305	0gr,317
Alcool total.........	4,883	7,033
Sucre réducteur de la liqueur de Fehling..	4,13 pour 100	0,98 pour 100
Dextrine?	1,34	3,06
Rapport de l'alcool au ferment...........	16,0	22,2

2° Cette expérience a été faite à la température d'une étuve qui n'a pas dépassé 35 degrés.

Le 19 décembre, je dispose deux ballons, A et B, contenant chacun 120 centimètres cubes de moût de bière et communiquant par leur tube effilé avec l'air extérieur. Le moût contient :

Sucre réducteur de la liqueur de Fehling..	7gr,17 pour 100
Dextrine?	8,14

Dans A, je sème du *Mucor circinelloides*, et dans B, de la levûre, les deux ferments étant très-jeunes.

Le 21, A est en pleine fermentation; B ne fermente pas encore.

Le 22, B commence à fermenter.

Le 23, la fermentation est très-active dans les deux ballons.

Le 25, elle diminue dans les deux ballons.

Le 28, plus de mousse en B, très-peu en A.

Le 31, fermentation insensible avec la levûre, toujours lente avec le Mucor.

Le 8 janvier, fermentation insensible avec le Mucor.

Voici le résultat de l'analyse des liquides fermentés :

	Ballon A (mucor).	Ballon B (levûre).
Poids total du ferment.	0gr,216	0gr,246
» de l'alcool.	4,069	6,079
Sucre réducteur de la		

	Ballon A (mucor).	Ballon B (levûre).
liqueur de Fehling.	gr 4,96 pour 100	gr 1,14 pour 100
Dextrine ?	2,09	2,24
Rapport de l'alcool au ferment.	18,1	25,3

La comparaison de ces deux expériences montre que la durée de la fermentation est toujours plus grande avec le Mucor qu'avec la levûre de bière, que le début est plus rapide pour le Mucor à la température de 35 degrés qu'à la température ordinaire, et que l'action du Mucor semble se porter de préférence sur la dextrine, car celle-ci diminue toujours plus rapidement que le sucre réducteur ([1]).

Sucre de canne interverti. — J'ai comparé les produits principaux de la fermentation alcoolique ordinaire, à savoir : l'acide carbonique, l'alcool, la glycérine et l'acide succinique.

1° *Acide carbonique.* — Afin d'obtenir une fermentation complète avec du sucre et de l'eau distillée, je commence par préparer une certaine quantité de levûre de mucor et de levûre de bière, au moyen de trois fermentations successives de moût de bière dans les mêmes ballons. Les ensemencements et les transvasements sont faits toujours en même temps, dans les mêmes conditions, pour les deux levûres; puis les dépôts sont lavés avec les mêmes volumes d'eau distillée et utilisés le même jour. Dans ces conditions, les poids des plantes sont sensiblement égaux.

([1]) L'épuisement du moût par une fermentation prolongée est toujours un peu plus grand avec la levûre qu'avec le Mucor. Voici, par exemple, des résultats obtenus avec des bières fabriquées au mois de juin 1877 et analysées au mois de janvier 1878 :

	Mucor.	Levûre.
Glucose..............	gr 1,49 pour 100	gr 0,84 pour 100.
Dextrine.............	1,54 »	1,80 »

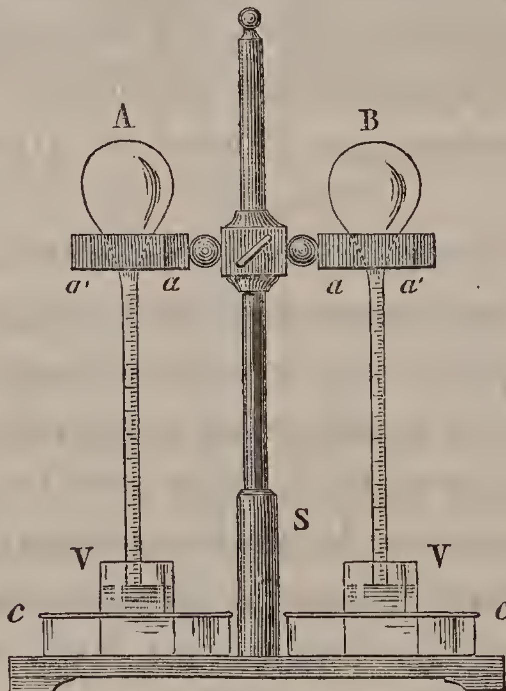
Avec le Mucor, la bière contient toujours plus de glucose et moins de dextrine qu'avec la levûre.

Voici, en effet, les nombres obtenus dans deux séries d'expériences faites parallèlement à celles qui sont rappelées plus bas; les levûres ont été desséchées à 100 degrés.

	I.	II.
Levûre de bière............	1gr,018	0gr,749
Mucor circinelloides.........	1gr,018	0gr,694

Pour comparer les volumes d'acide carbonique produits par le mucor et par la levûre de bière dans la fermentation du sucre de canne, j'ai pris deux ballons à long col A et B jaugés (*fig.* 2), d'une capacité totale de 325 centimètres cubes

Fig. 2.



environ, et, après avoir rempli chacun d'eux de mercure, je l'ai retourné de façon à faire plonger l'ouverture dans un verre plein de mercure V ; le verre lui-même repose sur un cristallisoir *c*, destiné à recueillir tout le liquide qui pourra sortir du verre. Les ballons sont maintenus verticaux à l'aide d'un support double à entonnoir très-fort S ; en *aa'*, on a ménagé une petite ouverture permettant de laisser passer les cols.

1° Le 7 juillet, les ballons étant en place, on introduit :

Dans A :

Sucre candi sec	$1^{gr},135$
Eau distillée	10^{cc}

Dépôt de levûre de bière provenant de trois fermentations successives de moût de bière et lavé à l'eau distillée.

Dans B :

Sucre candi sec	$1^{gr},135$
Eau distillée	10^{cc}

Dépôt de *Mucor circinelloides* provenant aussi de trois fermentations successives de moût de bière et lavé à l'eau distillée.

Fragment de papier recouvert de ferment inversif.

L'expérience a été commencée à 11 heures du matin; à 1 heure de l'après-midi, la fermentation est déjà établie, plus active avec le Mucor qu'avec la levûre.

Le 9, le mercure est descendu dans les cols des deux ballons; mais, la fermentation étant devenue plus active avec la levûre qu'avec le Mucor, le volume du gaz est plus grand en A qu'en B.

Le 17, fermentation très-lente dans les deux ballons; le volume de l'acide carbonique reste plus grand en A qu'en B.

Le 28, la fermentation est presque achevée; on ne voit plus que de rares bulles de gaz; le volume de l'acide carbonique est plus grand en B qu'en A.

Le 11 août, la fermentation est finie. En voulant amener le niveau du mercure sur le même plan dans le col et dans le verre, une partie du liquide fermenté sort de B avec un peu de dépôt, mais le gaz reste tout entier dans le ballon.

Voici le résultat des mesures :

	A.	B.
Volume du gaz	$309^{cc},0$	$320^{cc},7$
Hauteur du liquide alcoolique au-dessus du mercure	73^{mm}	48^{mm}
Température	22°	
Pression atmosphérique	$766^{mm},1$	

Les levûres sont pures dans les deux ballons.

On déduit des nombres précédents [1] que l'acide carbonique occupe à la température et à la pression de l'expérience :

Dans A	$307^{cc},5$
Dans B	$320^{cc},0$
Rapport $\frac{B}{A}$	1041

2° L'expérience suivante, faite avec un poids moindre de sucre, fournit des résultats plus exacts, parce que le liquide fermenté est toujours resté en entier dans le col du ballon.

Le 1er septembre, on dispose les ballons A et B, et l'on met :

Dans A :

Sucre candi sec .... $1^{gr},070$
Eau distillée .... 10^{cc}
Dépôt de levûre de bière provenant de trois fermentations successives de moût de bière et lavé à l'eau distillée.

Dans B :

Sucre candi sec .... $1^{gr},070$
Eau distillée .... 10^{cc}
Dépôt de *Mucor circinelloides*, préparé comme le dépôt de levûre de bière.
Fragment de papier recouvert de ferment inversif.

Comme dans l'expérience précédente, la fermentation

(1) Pression à retrancher de la pression extérieure :

	A.	B.
Hauteur en mercure du liquide alcoolique	5,4	3,5
Vapeur d'eau à 22 degrés	19,7	19,7
	25,1	23,2
Pression propre du gaz	740,0	742,9
Volume ramené à la pression extérieure	298,5	311,0
Gaz dissous	9,0	9,0
	307,5	320,0

commence avec le Mucor, mais elle est bientôt plus active avec la levûre.

Le 5 octobre, la fermentation paraît finie; on laisse cependant encore quelques jours les choses dans le même état. Le 8, on fait les mesures. Pour éviter des corrections, on transporte chaque ballon sur du mercure contenu dans une éprouvette à pied, et l'on entoure la partie sphérique d'un manchon plein de glace fondante. Le liquide alcoolique et le mercure restent à la température extérieure.

Voici les résultats immédiats de l'observation :

	A.	
Volume du gaz à zéro	$273^{cc},5$	$284^{cc},5$
Hauteur du mercure au-dessus du niveau extérieur	11^{mm}	4^{mm}
Hauteur du liquide alcoolique	70^{mm}	52^{mm}
Température extérieure		16°
Pression atmosphérique ramenée à zéro		761,6

A ces données il faut joindre la solubilité de l'acide carbonique dans le liquide alcoolique. Pour la connaître, j'ai cherché directement le volume de gaz qu'absorbent 10 centimètres cubes d'un mélange alcoolique de composition semblable à celle du liquide fermenté, à la température même de l'expérience et pendant les observations. J'ai obtenu ainsi le nombre 9,6. En joignant à ce nombre le nombre 4,6, tension de la vapeur d'eau à zéro, on a tous les éléments du calcul (¹), et l'on trouve ainsi, pour le volume d'acide carbonique produit :

(¹) Pression à retrancher de la pression extérieure :

	A.	B.
1° Hauteur du mercure	11,4	4
2° Hauteur en mercure du liquide fermenté	5,2	4,4
3° Tension de la vapeur d'eau à zéro	4,6	4,6
	20,8	13,0
Pression du gaz seul à zéro	740,8	748,6
Volume à zéro et à 76°	266,6	280,2
Gaz dissous	9,6	9,6
	276,2	289,8

Avec la levûre de bière...........	$276^{cc},2$
Avec le Mucor...................	289,8
Rapport du second au premier ..	1049

Ce nombre est un peu plus élevé que celui de l'expérience précédente, mais tous deux établissent que le volume d'acide carbonique produit avec le Mucor est plus grand que le volume obtenu avec la levûre de bière. L'excès est d'environ $\frac{1}{20}$ du volume total.

2° *Alcool.* — Le dosage rigoureux de l'alcool est chose difficile; mais, en opérant par comparaison et en ayant soin de se placer toujours dans les mêmes conditions, on peut du moins obtenir avec quelque précision le rapport des richesses alcooliques de deux liquides fermentés. L'expérience suivante a été disposée dans ce but.

Du 28 octobre au 19 novembre, je fais trois fermentations successives de moût de bière : 1° avec de la levûre de bière, 2° avec de la levûre de Mucor.

Le 19 novembre, je remplace la bière par 150 centimètres cubes d'eau distillée. Le 20, je décante l'eau distillée et je fais passer les dépôts dans deux ballons à deux cols, A et B, qui contiennent alors :

A.		B.	
Eau distillée.........	100^{cc}	Eau distillée.........	100^{cc}
Sucre de canne sec....	5^{gr}	Sucre de canne sec......	5^{gr}
Dépôt de levûre de bière.		Dépôt de levûre de Mucor.	
		Fragment de papier recouvert de ferment inversif.	

Pour éviter les pertes d'alcool par le dégagement d'acide carbonique, les tubes effilés et recourbés des ballons communiquent avec deux flacons laveurs contenant respectivement 80 et 20 centimètres cubes d'eau distillée.

La fermentation s'établit rapidement et dure jusqu'au 26 novembre dans A et jusqu'au 4 décembre dans B ; elle est, comme toujours, plus lente avec le Mucor qu'avec la

levûre de bière. On constate directement que tout le sucre a disparu. Dans chaque cas, le liquide fermenté, réuni aux eaux de lavage, est distillé, puis le liquide recueilli est redistillé avec de l'eau de chaux ; le volume du dernier produit condensé est de 50 centimètres cubes ; on en prend la densité à 15 degrés, et, avec les tables connues, on en déduit la richesse alcoolique. On trouve ainsi :

	Pour A (levûre).	Pour B (mucor).
Densité.............	0,99135	0,99122
Alcool total en volume.	3^{cc},062	3^{cc},116
Alcool total en poids..	2^{gr},441	2^{gr},484

d'où l'on déduit les proportions suivantes, pour 100 grammes de sucre de canne :

	Pour 100.
Avec la levûre de bière........	48,83
Avec le *Mucor circinelloides*....	49,69

Ces nombres sont peu différents l'un de l'autre ; cependant, comme je l'ai observé dans plusieurs fermentations comparatives, le Mucor donne un peu plus d'alcool que la levûre ; c'est ce qui devait d'ailleurs résulter de la plus grande quantité d'acide carbonique produit avec le premier ferment.

Si l'on tarde trop longtemps à distiller les produits de la fermentation avec le Mucor, il se produit des traces d'aldéhyde qui donnent à l'alcool une odeur caractéristique et qui réduisent, dans l'alcool condensé comme dans le liquide fermenté, les sels de cuivre et les sels d'argent. On doit commencer par chasser l'aldéhyde par la chaleur, avant d'essayer avec la liqueur de Fehling s'il reste du sucre non décomposé.

3° *Acide succinique et glycérine.* — Ces deux produits de la fermentation ont été recherchés par la méthode que M. Pasteur a indiquée dans son *Mémoire sur la fermentation alcoolique* (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LVIII, p. 334.

Voici la moyenne de deux analyses concordantes :

	Avec la levûre de bière, pour 100.	Avec le Mucor circinelloïdes, pour 100.
	gr	gr
Glycérine........	3,15	2,07
Acide succinique. .	0,67	0,92

Il se forme donc un peu moins de glycérine et un peu plus d'acide succinique avec le Mucor qu'avec la levûre de bière; la somme de ces produits secondaires est plus faible dans le premier cas que dans le second, résultat qui concorde avec une production un peu plus grande d'acide carbonique et d'alcoo, Les différences observées sont toujours très-faibles, bien qu'elles se reproduisent dans le même sens.

En résumé, les produits de la fermentation du sucre interverti avec le Mucor sont de même nature que ceux que fournit la levûre de bière; on ne constate que de légères différences dans les proportions relatives. Ces différences sont de même ordre que celles que l'on observe avec des variétés d'une même levûre alcoolique; on peut dire, à ce point-de vue, que la levûre de Mucor est physiologiquement semblable à la levûre ordinaire.

IV. — *Fermentation avec le* Mucor spinosus.

Cette moisissure, représentée *fig.* 10 à 12 de la *Pl. IV*, a été recueillie sur du jus d'orange et purifiée par des cultures répétées sur du moût de bière étendu d'eau, dans les cellules humides de MM. Van Tieghem et Le Monnier. Son mycélium est unicellulaire; les filaments fructifères se renflent souvent près de leur extrémité, puis se rétrécissent à la base de la columelle; les spores sphériques, de 4 à 6 millièmes de millimètre de diamètre, sont renfermées dans des sporanges d'un gris foncé incrustés de petites aiguilles cristallines; la columelle, généralement pyriforme, se dis-

tingue par de petits prolongements épineux, en nombre variable. M. Van Tieghem a décrit cette moisissure dans son *Troisième Mémoire sur les Mucorinées* (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. IV, p. 391), sous le nom de *Mucor spinosus*.

Dans le moût de bière, le *Mucor spinosus* donne des cellules-ferment renflées, oblongues, qui se reproduisent peu ; aussi la fermentation s'arrête-t-elle rapidement avec cette moisissure : la proportion d'alcool ne dépasse jamais 1,5 à 2 pour 100.

Comme le *Mucor circinelloides*, le *Mucor spinosus* n'intervertit pas le sucre de canne, ni à l'état de ferment, ni à l'état de mycélium, fructifié ou non ; pour cette raison, il ne détermine pas directement la fermentation alcoolique : celle-ci se déclare dès que l'on ajoute à la liqueur un fragment de papier recouvert de ferment inversif.

CONCLUSIONS.

1° Le *Mucor circinelloides* et le *Mucor spinosus* peuvent vivre sans oxygène libre dans les moûts sucrés ; dans ce cas, ils deviennent de véritables ferments et provoquent la fermentation alcoolique de ces moûts.

2° Le *Mucor spinosus* ne donne jamais plus de 1,5 à 2 pour 100 d'alcool, tandis que le *Mucor circinelloides* en fournit jusqu'à 5,5 pour 100.

3° Ces deux Mucors ne font pas fermenter le sucre de canne, à moins qu'il n'ait été préalablement interverti.

4° Le sucre de canne n'est donc pas directement fermentescible.

5° Les produits de la fermentation avec le *Mucor circinelloides* sont les mêmes qu'avec la levûre de bière ; les proportions seules varient, mais dans de faibles limites.

6° Toutes les moisissures n'intervertissent pas le sucre de canne : le *Mucor mucedo*, le *Mucor circinelloides*, le

Mucor spinosus, le *Rhizopus nigricans* sont dans ce cas ; au contraire, le *Penicillium glaucum*, le *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus niger*), les *Torulas* l'intervertissent avec énergie.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1 à 7. — *Mucor circinelloides.*

Fig. 1. — Mycélium unicellulaire issu d'une cellule-ferment.

Fig. 2, 3 et 4. — Formation successive des sporanges.

Fig. 5. — Sporanges déhiscents, où l'on voit la membrane déchirée, avec les aiguilles cristallines dont sa surface est incrustée; au fond, columelles sphériques et spores non répandues dans le liquide extérieur.

Fig. 6. — Spores elliptiques, $G = \frac{450}{1}$.

Fig. 7. — Développement du Mucor dans du moût de bière, sans oxygène libre : *a*, tube de mycélium renflé et se cloisonnant, en voie de former des cellules-ferment; *b*, cellules de ferment, isolées et bourgeonnantes, avec l'aspect d'une grande jeunesse.

Fig. 8. — Cellules-ferment de *Mucor circinelloides* mélangées de *Torulas*.

Fig. 9. — Levûre de bière pure, $G = \frac{450}{1}$.

Fig. 10 à 12. — *Mucor spinosus.*

Fig. 10. — Mycélium renflé et cloisonné, se transformant en cellules de ferment.

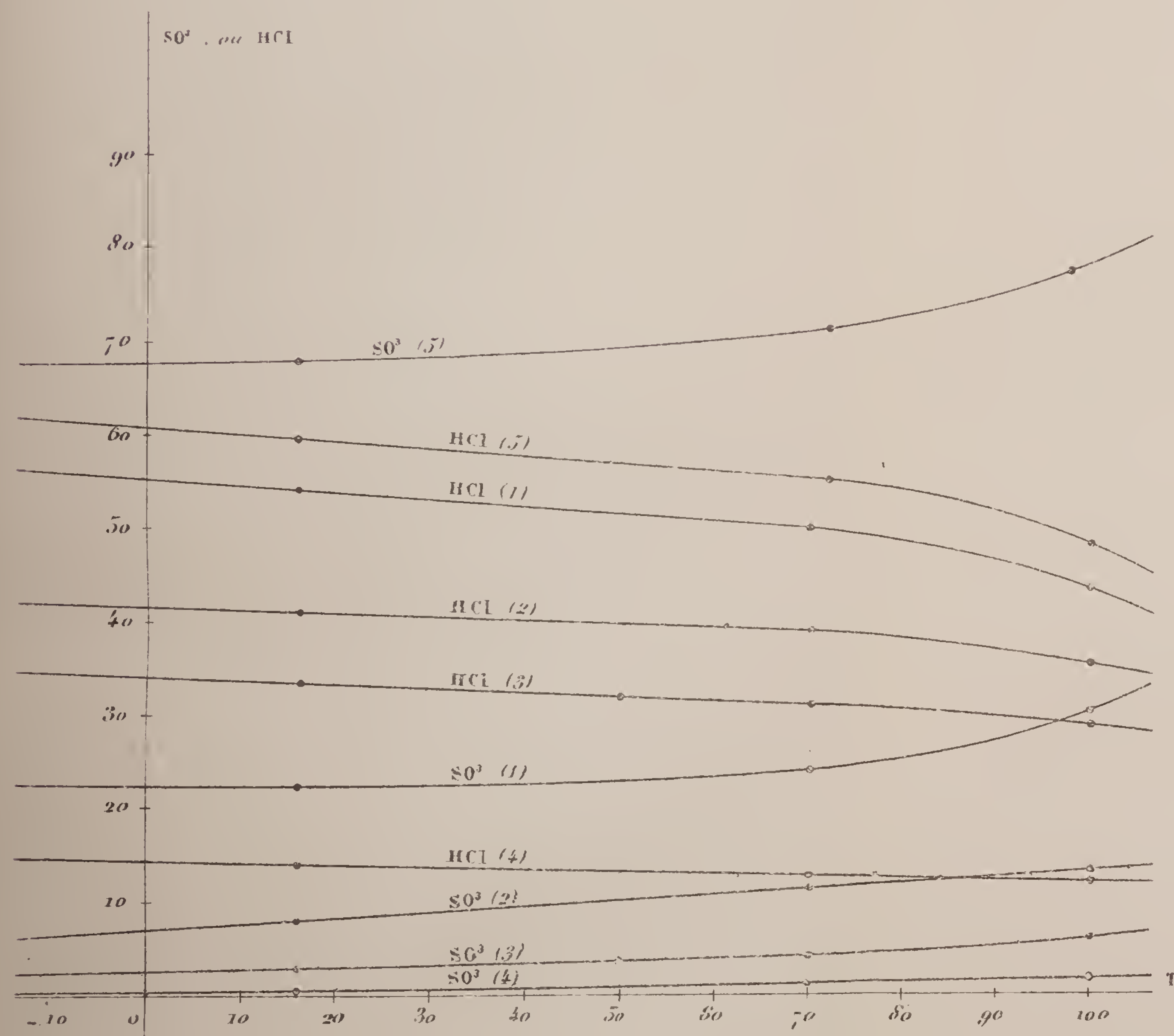
Fig. 11. — Filaments fructifères et sporanges incrustés de cristaux.

Fig. 12. — Columelles épineuses avec collerettes; spores disséminées dans le liquide.

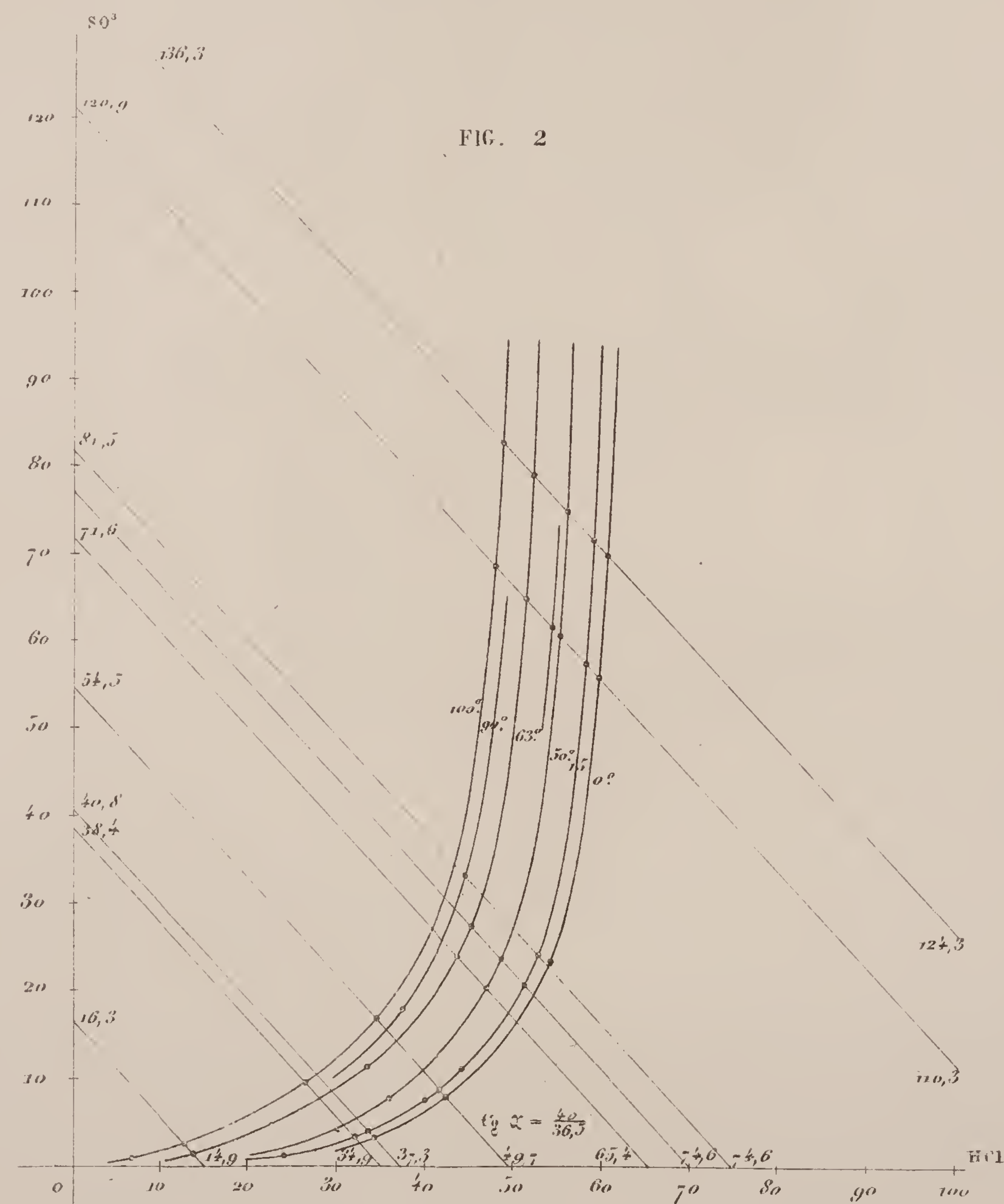

Solubilité de la chaux, par M. A. Lamy.
VII
III
140
II
I
130
VI
120
110
100
90
VI
80
70
60
50
40
30
20
V
10
IV
0
0°
10°
15°
30°
45°
60°
100°
VII
III
II
I
V
IV

Mémoire sur la décomposition des sels métalliques, par M. A. Ditte.

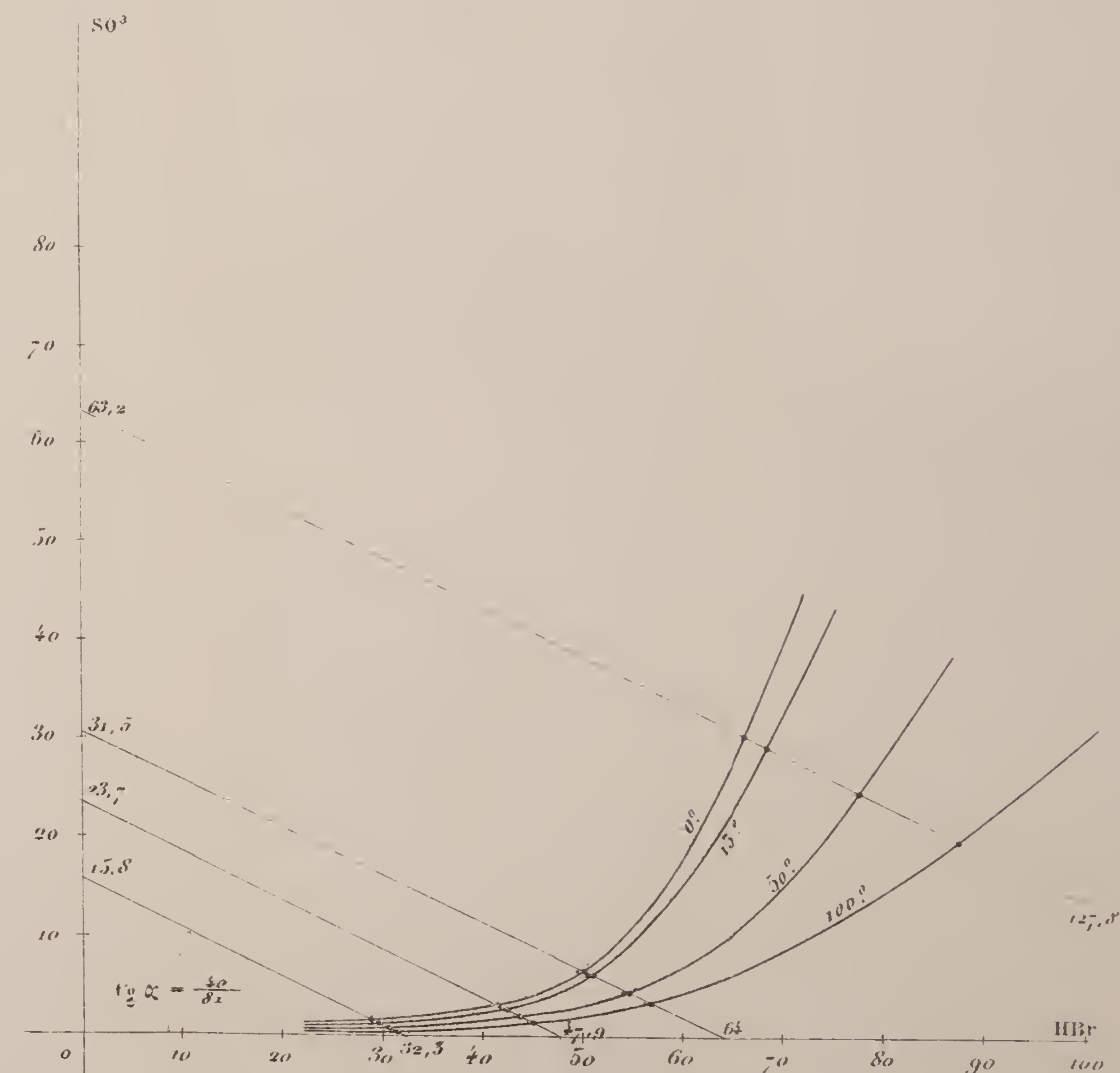
Sulfate de plomb et Acide chlorhydrique et réaction inverse.



Sulfate de plomb et Acide chlorhydrique et réaction inverse.



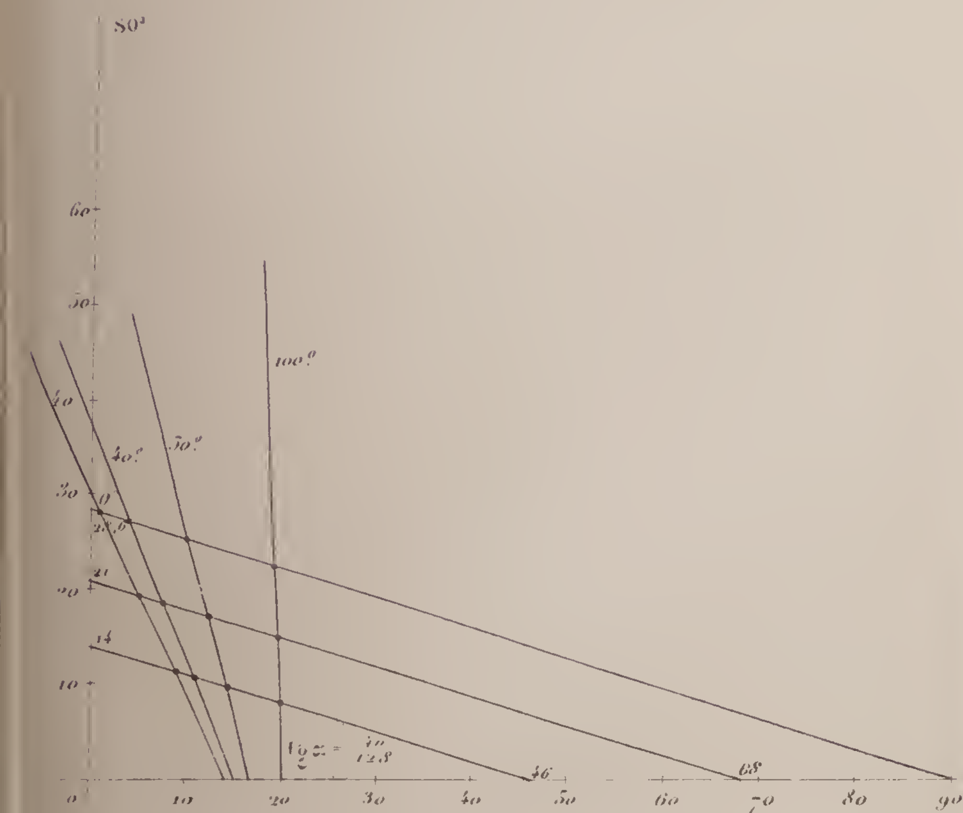
Sulfate de plomb et Acide bromhydrique et réaction inverse.



Mémoire sur la décomposition des sels métalliques, par M. A. Ditte.

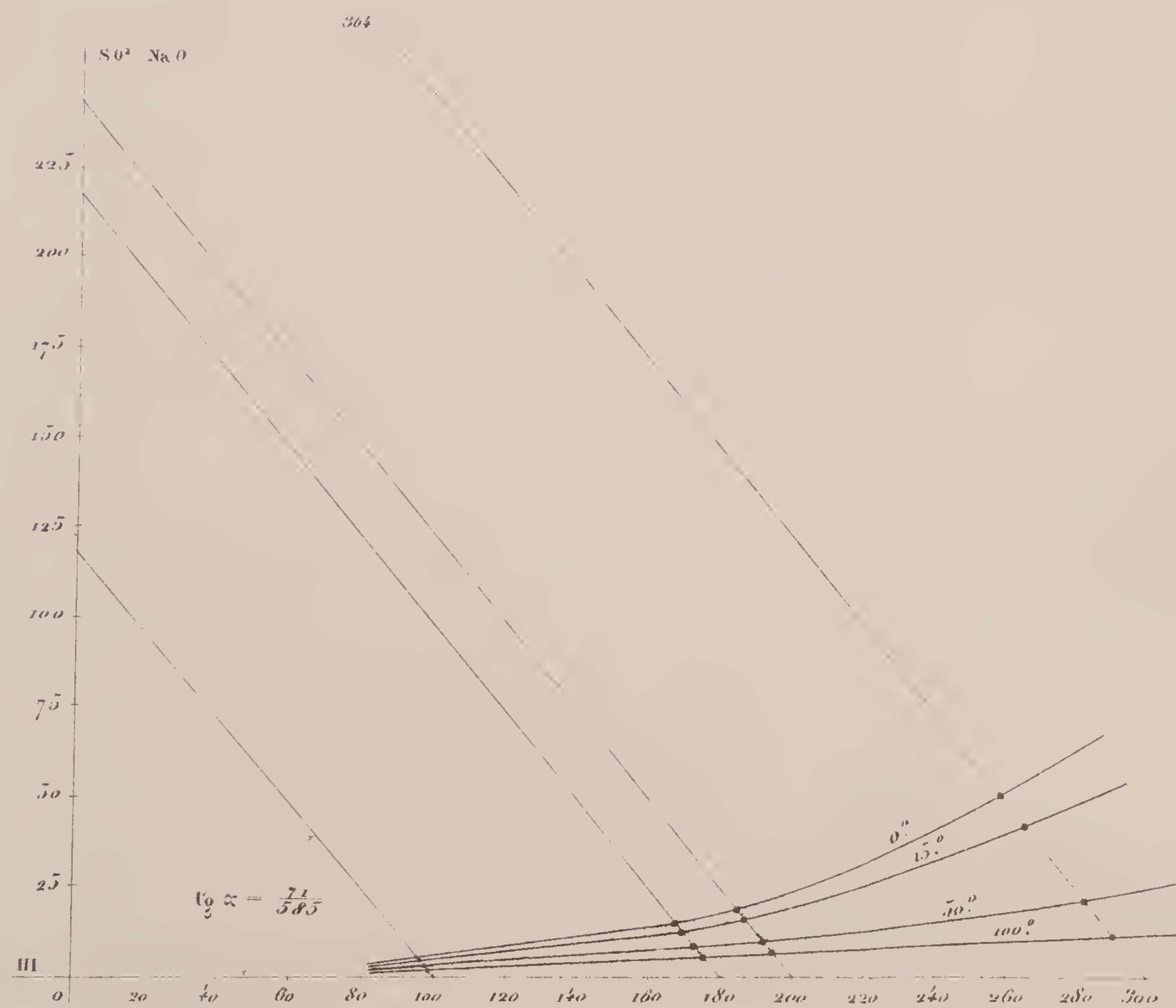
Sulfate de plomb et Acide iodhydrique et réaction inverse.

FIG. 4



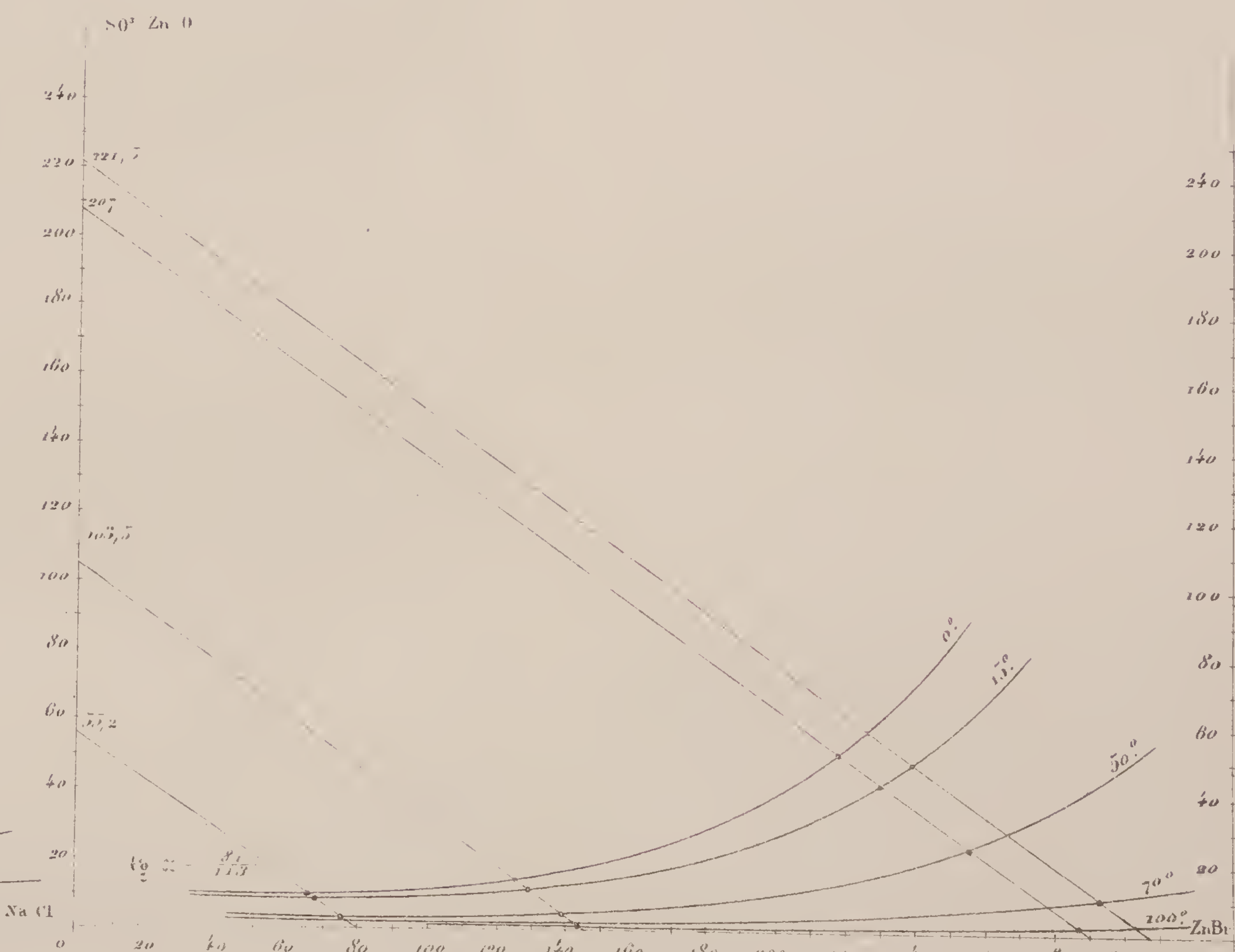
Sulfate de plomb et Chlorure de sodium et réaction inverse.

FIG. 5



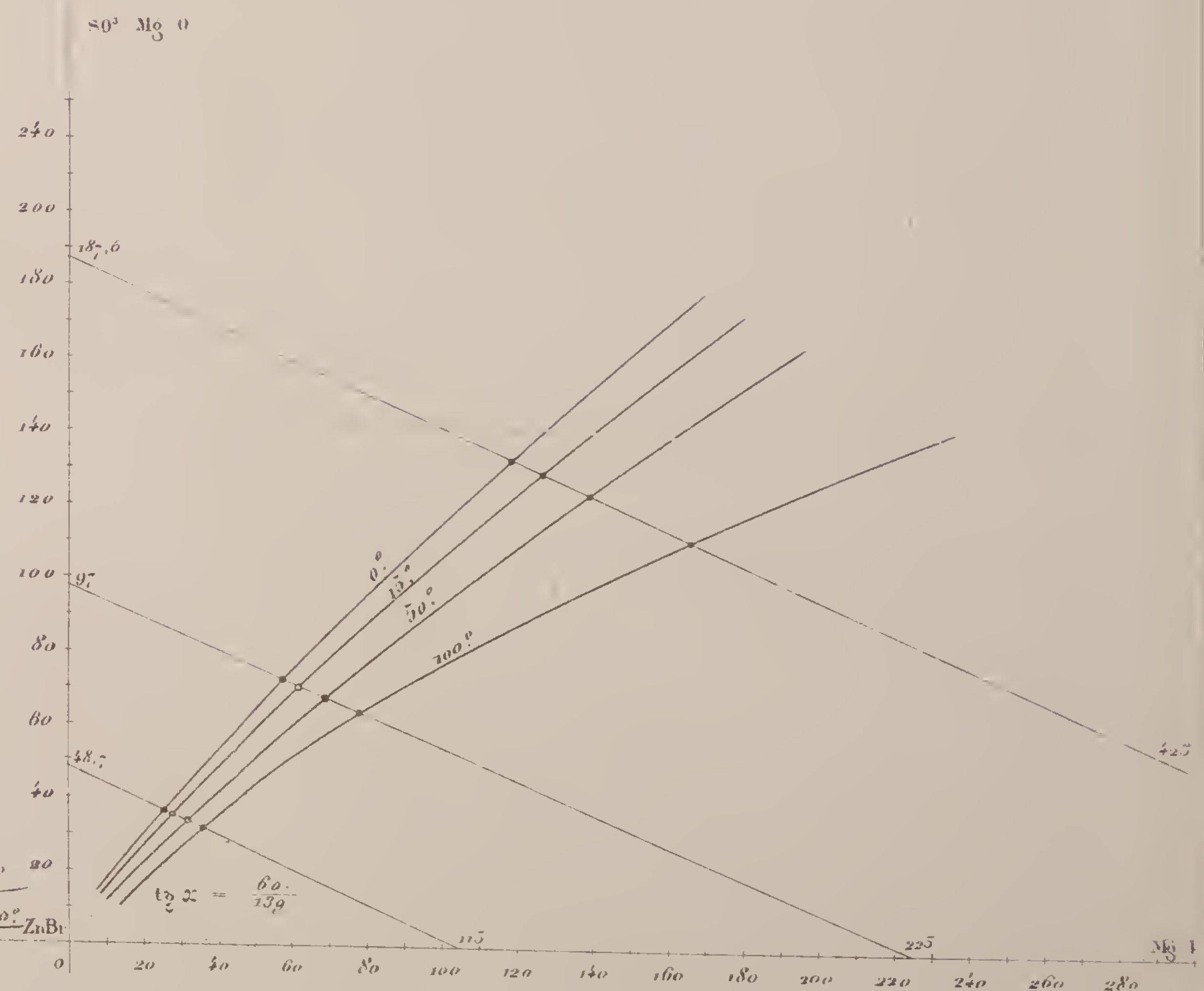
Sulfate de zinc et Bromure de plomb et réaction inverse.

FIG. 6



Sulfate de magnésie et Iodure de plomb et réaction inverse.

FIG. 7



Mucor Circinelloïdes et Mucor spinosus, par M. Ulysse Gayon.

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.

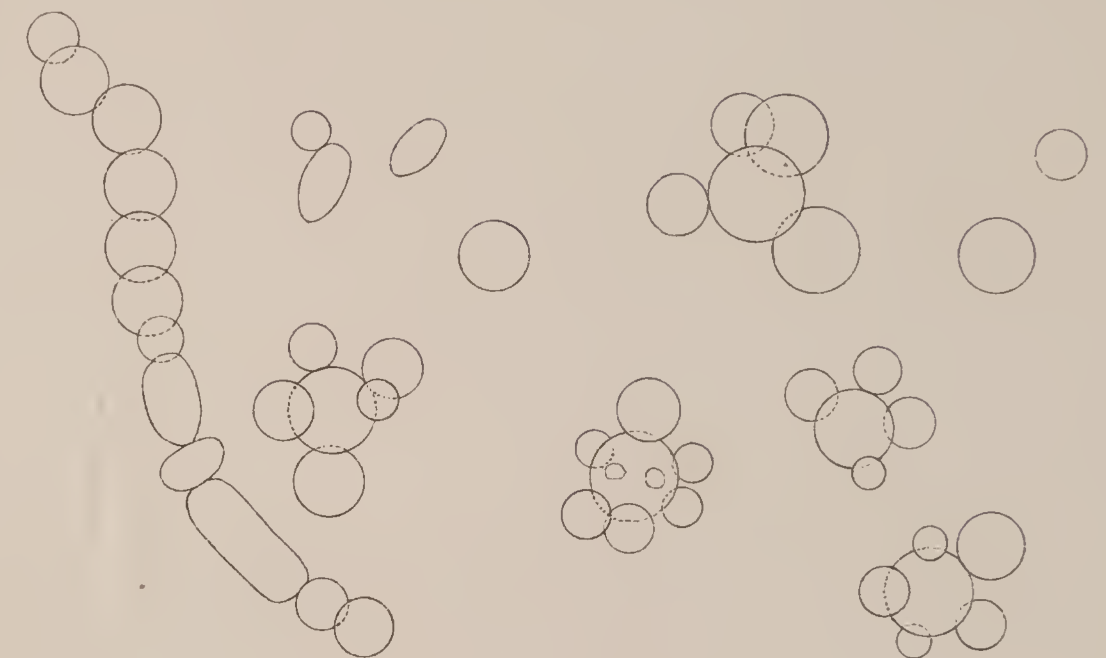


Fig. 8.

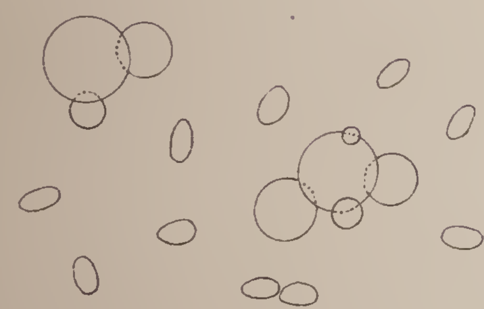


Fig. 9.

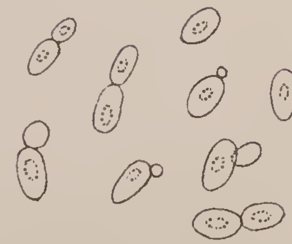


Fig. 10.

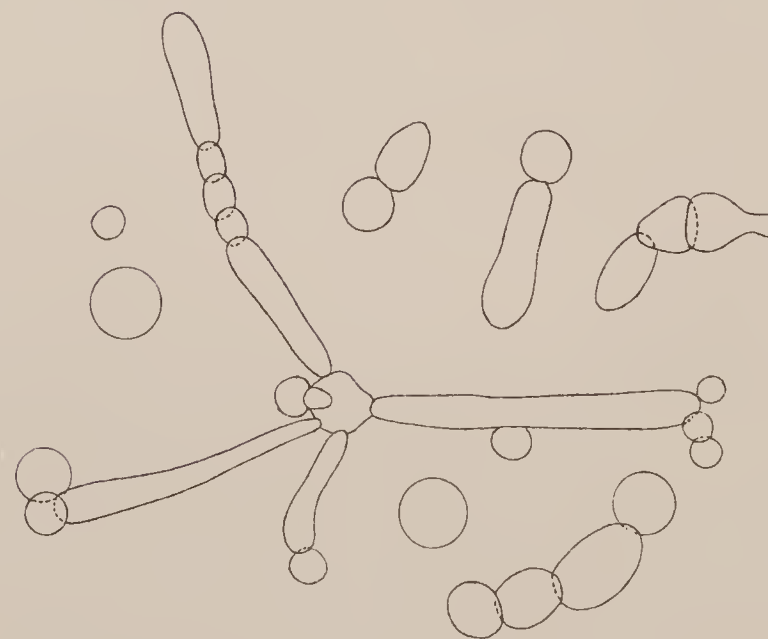


Fig. 11.



Fig. 12.



Gravé par P. Méa
Imp. P. Méa, r. des Chantiers, 1, Paris.

SUR LA PRÉSENCE DE L'OXYGÈNE DANS L'ARGENT MÉTALLIQUE;

PAR M. DUMAS.

(Lu à l'Académie des Sciences le 14 janvier 1878.)

I. L'Académie a suivi avec un vif intérêt la discussion savante qui s'est élevée dans son sein, il y a peu de temps, entre quelques-uns de nos plus éminents confrères, au sujet des principes sur lesquels repose la théorie atomique. Deux points sont demeurés douteux parmi ceux qui sont de nature à être contrôlés et jugés par des expériences que l'état actuel de la Science permet de rendre précises et décisives.

1° Ainsi que je l'avais trouvé, il y a longtemps, pour le chloral hydraté, existe-t-il des composés qui puissent fournir 8 volumes de vapeur en prenant la forme gazeuse ?

2° L'excès de densité que présentent certaines vapeurs, comme celle de l'acide acétique monohydraté ou celle du soufre dont j'ai signalé autrefois le caractère anormal, au voisinage du point d'ébullition de ces corps, doit-il être expliqué par un changement rapide du coefficient de dilatation de la vapeur à l'approche de son changement d'état, ou par une condensation polymérique des molécules du corps, qui ferait, par exemple, du soufre à 500 degrés, l'ozone du soufre ?

Depuis un demi-siècle ces questions sont posées, et si elles n'ont pas encore été résolues, c'est qu'il manquait à nos laboratoires certains instruments, et à la discussion des expériences certaines données physiques qu'on possède aujourd'hui. Maintenant leur solution ne se fera plus attendre, et il est naturel d'en laisser le soin aux habiles expérimentateurs qui poursuivent ces délicates études.

II. Une troisième question qui intéresse au plus haut degré toute conception sur la nature de la matière reste encore en litige, et le moment me semble venu de ramener sur elle l'attention des personnes qui s'intéressent aux progrès de la Philosophie naturelle.

Tandis que les équivalents des corps simples, comparés à celui de l'oxygène, ne laissaient apercevoir entre eux aucun rapport facile à saisir, il a suffi autrefois de prendre l'hydrogène comme unité pour reconnaître, par exemple, que l'équivalent du carbone pouvait être considéré comme étant égal à 6, celui de l'oxygène à 8, celui de l'azote à 14, celui du soufre à 16, celui du calcium à 20, celui du fer à 28, etc.

Les équivalents des corps simples semblaient donc représentés par des multiples en nombres entiers de celui de l'hydrogène. Pour les personnes qui croient à l'unité de la matière, ces résultats de l'expérience donnaient une grande force à leur opinion et permettaient de supposer, en effet, que les divers corps réputés élémentaires pouvaient résulter de la simple agrégation de molécules semblables variant en nombre ou en arrangement pour chacun d'eux. Mais ces résultats ont été mis en doute.

Au point de vue pratique, les chimistes pouvaient se contenter de notions usuelles sur le poids des équivalents. Il n'en était plus ainsi sous le rapport purement philosophique, et il était nécessaire que l'expérience vînt prononcer sur ce point : les équivalents des corps simples sont-ils ou ne sont-ils pas des multiples, par des nombres entiers, d'une même unité fondamentale ?

III. Il n'est pas inutile à l'objet de cette discussion de rappeler qu'à cet égard on n'a jamais été trahi par la balance, instrument le plus parfait de tous, et que dans ces sortes de déterminations on l'a été bien souvent, au contraire, par des négligences de calcul et surtout par des

erreurs involontaires relatives à la pureté des corps employés. Berzélius, le créateur de la chimie numérique, convaincu, et il en avait le droit, de la précision de ses expériences, en maintenait volontiers la rigueur jusqu'à la troisième décimale. Il a suffi, cependant, de ramener au vide le poids apparent des corps sur lesquels il avait opéré, correction qu'il avait négligée, pour modifier les dernières décimales de ses chiffres.

En ce qui concerne les gaz, toutes les déterminations de densité effectuées dans les premières années du siècle, comparées à celles de l'hydrogène, s'écartent un peu des rapports simples qu'elles auraient dû présenter. L'oxygène aurait dû se montrer seize fois plus lourd que l'hydrogène, l'azote quatorze fois, l'acide carbonique vingt-deux fois, etc. L'expérience donnait bien des résultats rapprochés de ces nombres, mais on observait cependant des différences qu'on n'aurait pas dû rencontrer. On n'avait pas remarqué que tout gaz qui a été recueilli sur un liquide a perdu sa pureté et que, pour opérer sur un gaz pur, il faut le diriger sans intermédiaire de la source qui le produit à l'appareil qui doit l'utiliser. Cette modification opérée, les poids de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique pour le même volume sont devenus, on peut le dire, des multiples exacts par des nombres entiers du poids rectifié de l'hydrogène pris comme unité.

IV. Laissons de côté, pour le moment, la question de savoir si cette unité doit être l'hydrogène même ou le double de son poids, c'est-à-dire 1 ou 2, circonstance qui n'a pas d'importance, puisqu'il ne s'agit que de rapports et non de nombres absolus. Ne doit-on pas considérer, sous cette réserve, comme exprimant des rapports en nombres entiers les chiffres suivants, déterminés par l'expérience ?

Hydrogène	1
Carbone	6,02
Lithium	7,02
Oxygène	8,00
Azote	14,04
Soufre	16,02
Calcium	20,01
Sodium	23,04, etc.

N'y a-t-il pas là l'indication d'une loi de la nature? Les irrégularités, quand il s'en présente de plus grandes, ne doivent-elles pas être attribuées plutôt à une insuffisance de l'expérience qu'à la constitution même des corps? En ce qui me concerne, je n'ai jamais cessé de poursuivre la pensée qu'après avoir reconnu la nécessité d'employer, pour fixer les rapports absolus de poids entre les équivalents, 1° des corps très-purs, 2° des réactions très-simples, 3° des pesées réduites au vide, il y avait encore à prendre quelques précautions nouvelles et ignorées.

Je crois pouvoir ajouter aujourd'hui que, lorsqu'il s'agit de poursuivre la précision jusqu'aux dernières limites, on ne peut, dans beaucoup de cas, considérer le poids des corps comme exact qu'autant qu'ils ont été *maintenus dans le vide à une température élevée, jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus rien, et que le baromètre en rapport avec l'appareil se maintienne à la hauteur normale.*

Il ne suffit pas que les corps aient séjourné longtemps dans le vide à froid ou pendant un temps court dans le vide à chaud, ou bien enfin qu'ils aient été portés au rouge sous la pression ordinaire. Je vais le montrer par un exemple.

V. Parmi les composés qui ont joué un rôle prépondérant dans la détermination des équivalents, le chlorure d'argent figure au premier rang. Le rapport du chlore à l'argent semble si facile à déterminer, l'insolubilité du chlorure

d'argent permet de transformer avec tant de précision tout chlorure soluble en chlorure d'argent qu'on trouvait dans ces réactions l'instrument presque général de la fixation des équivalents des corps élémentaires.

Cependant, si l'on compare les diverses synthèses du chlorure d'argent, on trouve des différences absolument inexplicables. On a, en effet, par synthèse, pour 100 000 d'argent :

D'après	Berzélius......	132,700	de chlorure.
»	M. de Marignac	132,842	»
»	M. Stas.......	132,850	»
»	M. Dumas....	132,870	»
»	Gay-Lussac...	132,890	»
»	H. Rose......	133,014	»

Parmi ces nombres, quel est le vrai ? Mettre en doute l'habileté des expérimentateurs qui les ont obtenus personne n'y songerait. Il fallait chercher dans les circonstances mêmes de l'expérience les causes de leur divergence, et, après bien des études à ce sujet, il m'a semblé qu'elles se trouvaient dans l'état de l'argent métallique employé pour en opérer la conversion en chlorure. Effectuées dans mon laboratoire de l'École Centrale, mes expériences ont été répétées à l'École Normale supérieure.

VI. Notre confrère M. Debray avait préparé, à ma demande, 1 kilogramme d'argent pur, en employant les procédés usités pour la fonte de ce métal et sa conversion en grenaille, c'est-à-dire la fusion avec addition d'un peu de borax et de nitre, opération que lui ont fait subir la plupart des expérimentateurs qui en ont déterminé l'équivalent ou qui s'en sont servis pour en déterminer d'autres.

J'ai placé cet argent dans un ballon de porcelaine vernie, mis en communication avec une trompe de Sprengel.

J'ai chauffé le ballon, et bientôt, la température étant élevée vers 400 ou 500 degrés, il s'est dégagé un gaz qui a continué pendant six heures à se rendre sur le mercure dans les éprouvettes destinées à le recueillir, le ballon étant maintenu vers 500 ou 600 degrés, sans dépasser le rouge sombre. Lorsque le dégagement s'est arrêté, on a extrait tout ce que l'appareil contenait de gaz et l'on a élevé la température jusqu'à la fusion de l'argent. Aucun nouveau dégagement de gaz ne s'est manifesté.

Après le refroidissement du ballon, on y a trouvé un culot d'argent bien cristallisé. La voûte du ballon et la partie du col voisine de la panse étaient recouvertes de globules d'argent distillé. Il n'y avait pas trace sur le vernis de la teinte jaune qui décèle la formation du silicate d'argent.

Le culot, soigneusement nettoyé, possédait une densité égale à 10,512, supérieure par conséquent à la densité attribuée généralement à l'argent pur.

Le gaz dégagé était de l'oxygène pur, sa quantité s'élevait à 57 centimètres cubes à zéro et 0,76 pour 1 kilogramme d'argent.

Le kilogramme d'argent employé contenait donc 82 milligrammes d'oxygène et $999^{gr},918$ d'argent seulement.

VII. Les quantités d'oxygène retenues par l'argent devaient s'élever plus haut, si l'on exagérait pendant sa fusion l'influence de l'atmosphère oxygénée. J'ai préparé en conséquence un nouveau kilogramme d'argent qu'on a maintenu en fusion pendant un quart d'heure, en ayant soin de projeter dans le creuset, de temps en temps, de petites quantités de nitre. Ce kilogramme a fourni, par l'action combinée du vide et d'une température de 500 à 600 degrés, une quantité d'oxygène pur qui s'est élevée à 158 centimètres cubes à zéro et 0,76, pesant 226 milligrammes. Ce kilogramme d'argent ne représentait donc que $999^{gr},774$ d'argent réel.

Dans une autre expérience, conduite de la même manière, on a obtenu 140 centimètres cubes d'oxygène par kilogramme d'argent, représentant en ce cas $999^{gr},790$ d'argent réel.

VIII. Comme on le voit, il n'est pas nécessaire de faire usage de vases en porcelaine pour ces expériences : un tube de verre dur suffit. La température ayant à peine atteint le terme qui correspond au ramollissement du verre, on a extrait de 1 kilogramme d'argent réduit du chlorure d'argent par le carbonate de soude avec addition de nitre, 174 centimètres cubes d'oxygène, représentant $0^{gr},249$ de ce gaz [1]. Le kilogramme d'argent n'en représentait donc que $999^{gr},751$.

IX. Il résulte de ces épreuves que, dans les expériences très-nombreuses où l'on a fait intervenir l'argent pour la détermination des équivalents, les chimistes qui, après avoir donné à la purification de ce métal les soins nécessaires, l'ont converti en grenaille après l'avoir fondu en présence du borax, du nitre et de l'air, l'ont mis dans le cas d'absorber des proportions d'oxygène qui peuvent varier de 50 à 200 centimètres cubes par kilogramme, sans que les circonstances de la préparation aient été exagérées.

Ces quantités sont de nature à exercer une influence notable sur les résultats déduits, à l'égard de l'argent, de la synthèse du chlorure d'argent. Il en est de même à l'égard des autres corps simples, des expériences qui ont servi à fixer le poids de leurs équivalents par la quantité d'argent nécessaire à la décomposition de leurs chlorures. L'oxygène ainsi condensé augmente le poids apparent de l'argent employé et diminue le poids du chlorure obtenu, puisqu'il est

(1) Dans cette expérience, comme dans quelques autres, le premier gaz recueilli renfermait quelques centièmes d'oxyde de carbone, qu'on a confondu avec l'oxygène, la différence des densités étant très-faible.

éliminé dans les expériences de synthèse. Le rapport du chlore à l'argent en est donc nécessairement altéré. Les résultats obtenus par MM. de Marignac et Stas, ou même par Berzélius, au lieu du rapport 35,47 : 108, donneraient le rapport 35,50 : 108, que Gay-Lussac et moi nous avions trouvé, si l'on appliquait à leurs expériences la correction due à la présence de l'oxygène.

Mais il reste encore d'autres objections à lever avant de considérer comme résolue la question de Philosophie naturelle relative aux rapports de poids qui peuvent exister entre les équivalents des corps simples. Les travaux admirés et classiques de M. de Marignac et de M. Stas exigeront de bien autres efforts pour écarter les anomalies que ces deux éminents chimistes ont observées, si la loi dont j'ai pris la défense doit être adoptée.

X. Les conditions de cette action réciproque de l'oxygène et de l'argent méritaient un examen particulier. Lorsqu'on porte ce métal près du rouge sombre dans le vide, il arrive un moment où tout le gaz qu'il contenait ayant été extrait, si l'on met l'argent en fusion et si l'on fait rentrer de l'oxygène dans l'appareil, celui-ci est absorbé rapidement. Le mercure remonte et se soutient à une hauteur de 48 à 50 centimètres, pendant des heures entières, même à la température à laquelle la porcelaine se ramollit. On peut déterminer de la sorte la tension de dissolution de l'oxygène dans l'argent fondu ou la tension de dissociation de la combinaison, si l'on considère le produit formé comme un composé chimique.

Laisse-t-on refroidir l'appareil, l'argent se solidifie et un dégagement brusque d'oxygène a lieu; mais ce métal, quoique ayant roché dans le vide, d'une manière inusitée, ne restitue pas à beaucoup près tout l'oxygène qu'il avait absorbé. La voûte du ballon reste colorée en jaune par la formation du silicate d'argent.

Ainsi, d'après ces expériences, l'argent qui contient de l'oxygène ne le perd pas à froid dans le vide.

Il le laisse dégager avec lenteur de 400 à 600 degrés dans le vide.

A partir de la température du rouge-cerise, le dégagement tend à cesser.

Lorsque l'argent est ramolli et surtout lorsqu'il est fondu, le phénomène est renversé et l'absorption de l'oxygène rapide.

Le métal, en se solidifiant, perd une partie de son oxygène, mais il en retient des quantités considérables.

Les expériences de Lucas, de Chaudet, de Gay-Lussac et de Graham avaient appris que l'argent possède le pouvoir de dissoudre l'oxygène et d'en perdre une partie en rochant. Si, dans les recherches délicates auxquelles ce métal a été consacré, on a négligé de se rendre compte de l'influence qu'il pouvait exercer, c'est qu'on avait admis que l'oxygène se dégageait à peu près complétement au moment de la solidification de l'argent.

Les études pleines d'intérêt de M. F. Le Blanc sur la faculté que possède la litharge de dissoudre l'oxygène pendant la fusion et d'en perdre beaucoup pendant la solidification vont faire l'objet d'un examen comparatif, les deux phénomènes paraissant du même ordre.

XI. L'argent liquide absorbe si promptement l'oxygène et le retient avec tant de force qu'on pouvait supposer que, même à froid, il s'emparerait de ce gaz. L'expérience méritait un examen approfondi.

On a dissous de l'argent par l'acide sulfurique et l'on a effectué sa précipitation au moyen du cuivre rouge du commerce. La chaux d'argent obtenue, lavée à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute trace de cuivre dans les eaux de lavage, a été séchée au bain-marie, au contact de l'air. Introduite dans un tube de verre, elle a été chauffée vers

500 ou 600 degrés dans le vide jusqu'à la disparition complète de tout dégagement de gaz.

Argent employé	100gr,99
Gaz dégagé :	
Acide carbonique	4^{cc}
Oxyde de carbone et hydrogène.	2^{cc}

Abandonné à l'air libre, pendant huit jours, simplement recouvert d'une feuille de papier pour l'abriter de la poussière, cet argent a été soumis à une nouvelle expérience :

Argent employé	99gr,48
Gaz dégagé :	
Acide carbonique	4^{cc}
Oxyde de carbone	1^{cc}

Une autre portion de cette chaux d'argent a été renfermée dans un flacon plein d'acide carbonique pendant deux jours et demi. Elle a donné des résultats identiques :

Argent employé	98r,17
Gaz dégagé :	
Acide carbonique	4^{cc}
Oxyde de carbone	1^{cc}

L'argent n'absorbe donc pas à froid l'oxygène de l'air.

XII. On pouvait supposer que le gaz acide carbonique fourni par l'argent précipité au moyen du cuivre commercial lui avait été transmis par ce dernier métal ; on a fait en conséquence de nouvelles expériences en employant le cuivre obtenu par la galvanoplastie, en opérant d'ailleurs comme dans les épreuves précédentes. L'argent avait séjourné pendant quatre jours dans le gaz hydrogène pur :

		Gaz obtenu pour 100.
Argent employé	71gr,42	
Acide carbonique	4^{cc},25	5,9
Gaz inflammable	1^{cc}	1,4

Placé pendant quatre jours dans le gaz oxyde de carbone, un autre échantillon d'argent préparé de la même manière a fourni :

Argent employé	$103^{gr},62$
Gaz obtenu :	
Acide carbonique	$4^{cc},00$
Oxyde de carbone	$1^{cc},00$
Hydrogène	$6^{cc},75$

La chaux d'argent qui a été exposée à l'air, même après avoir été renfermée pendant quelques jours dans des flacons renfermant d'autres gaz, retient toujours de l'acide carbonique en quantité notable et des gaz inflammables : hydrogène ou oxyde de carbone.

Un kilogramme d'argent, pouvant contenir dans ces conditions au moins 40 centimètres cubes d'acide carbonique, représenterait environ 80 milligrammes de ce gaz et seulement 999 920 de métal.

XIII. Il est très-probable que le cuivre employé à la précipitation de l'argent sert à lui fournir les gaz qu'on en extrait, car le cuivre contient toujours les mêmes gaz et à peu près dans les mêmes proportions.

Il y a pourtant moyen d'obtenir de l'argent qui ne contienne plus que des traces de gaz, même avant d'avoir subi l'action du vide à chaud.

On a réduit le chlorure d'argent au moyen du carbonate de soude et on l'a fondu sous le borax dans un creuset de terre. On l'a maintenu ensuite, sans addition de fondant, à la chaleur de fusion pendant une heure et demie, dans un creuset de charbon de cornue à gaz, placé dans un creuset de porcelaine, qui était entouré lui-même de charbon pulvérisé. On a trouvé dans le creuset de l'argent offrant à la surface du culot des signes de cristallisation aussi étendus que ceux qu'on remarquait dans l'argent purgé de tout gaz, par l'action de la pompe de Sprengel.

Le culot ainsi obtenu a été laminé à froid et découpé en longues lames. Ces lames, après le recuit, sont d'une mollesse remarquable. Elles se comportent à la manière des lames d'étain ou de plomb. Chauffées dans le vide avec les précautions ordinaires, elles n'ont fourni que des traces de gaz.

		Gaz obtenu pour 100.
Argent employé........	192gr,73	
Acide carbonique.......	0,5	0,26
Gaz inflammable.......	1,0	0,54
	1,5	0,80

XIV. MM. Christofle et Bouilhet ont bien voulu faire préparer, pour compléter ces études, quelques plaques d'argent pur obtenues par les procédés d'argenture galvanique en usage dans leurs ateliers et avec les bains qui leur sont affectés. Ces plaques, du plus bel aspect, étaient absolument sans défaut. On les a divisées en lames et celles-ci ont été soumises à l'action combinée de la chaleur et du vide.

	Gaz obtenu.	Pour 100.
Argent employé..........	143gr	
Acide carbonique.............	4cc	2,8
Hydrogène mêlé de gaz carburé..	16,8	11,7
	20,8	14,5

La présence d'un gaz carburé dans les produits gazeux condensés par l'argent résulte sans doute de quelque réaction produite par les courants de la pile sur les cyanures du bain ou sur les matières organiques des réserves.

Quoi qu'il en soit, on voit que la précipitation de l'argent par la pile ne fournit pas le moyen d'obtenir un métal dépouillé de tout gaz condensé.

Quel que soit le procédé employé, l'argent recèle donc habituellement des gaz qui altèrent son poids, des gaz inflammables, quand il a été fondu sous le charbon ; de l'acide carbonique lorsqu'on l'a précipité à froid par le cuivre ; de

l'oxygène, quand il a été fondu au contact de l'oxygène ou même de l'air; des gaz inflammables, quand il a été obtenu par la galvanoplastie.

Pour avoir de l'argent dépouillé de toute trace de gaz, il n'y a donc qu'un moyen, et il consiste à le chauffer dans le vide à 500 ou 600 degrés et à le maintenir à cette température jusqu'à ce que la pompe de Sprengel cesse d'en extraire des traces de produits gazeux.

Dans les expériences de conversion directe de l'argent en chlorure d'argent, on a donc pu employer des quantités d'argent probablement inférieures à leur poids apparent, quand ce métal avait été fondu en présence du nitre, et à peu près exactes s'il avait été fondu en présence du charbon.

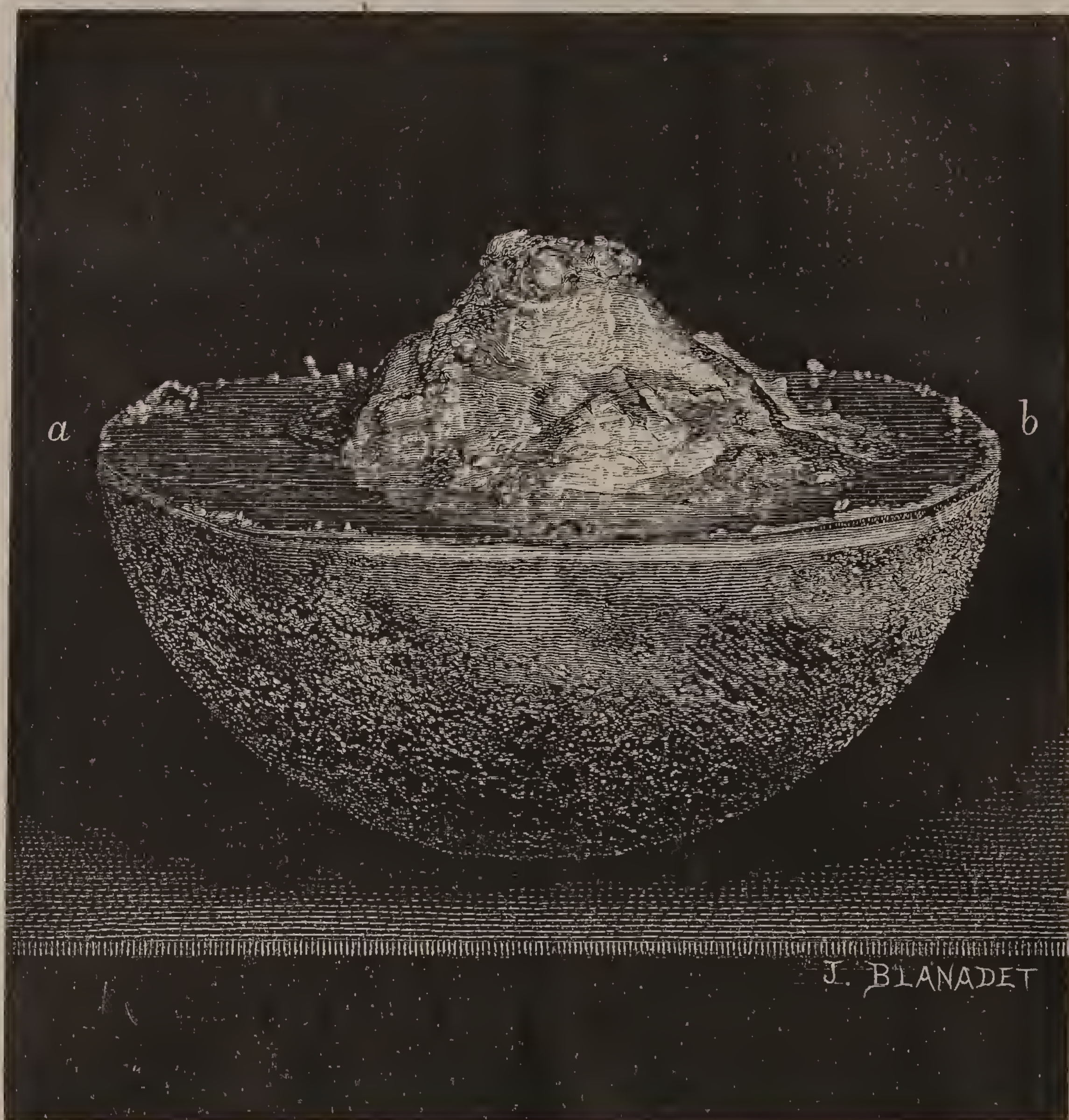
XV. Il était utile de se rendre compte des erreurs qui auraient pu se produire en sens inverse, si le sel marin ou le chlorure de potassium en fusion avait eu le pouvoir d'absorber des gaz en quantités notables. On a fondu, en conséquence, dans un creuset de platine, une certaine quantité de l'un et de l'autre de ces produits, en les maintenant au contact de l'air. Après leur solidification et leur refroidissement, on les a soumis à l'action combinée du vide et d'une température de 500 à 600 degrés.

Dans ces conditions, les quantités de gaz obtenues de 100 grammes de chacun de ces chlorures n'atteignent pas tout à fait $0^{cc},5$, c'est-à-dire en poids $0^{gr},0006$ au plus, et sont tout à fait négligeables.

XVI. La masse d'argent à laquelle on avait fait absorber de l'oxygène à la pression ordinaire fut soumise à l'action de la pompe de Sprengel, jusqu'à ce que, la hauteur du mercure devenue fixe, on eût atteint le point correspondant à la tension de dissociation ou de dissolution pour ce gaz en présence de l'argent en fusion. Après une heure de repos de l'appareil dans cette situation, la température de l'argent étant main-

tenue au degré nécessaire à la fusion, et la pompe de Sprengel continuant à agir, on a diminué le feu et laissé l'appareil se refroidir lentement. Lorsque la solidification du métal s'est opérée, un dégagement brusque de gaz a indiqué le moment du rochage.

Fig. 1.



Le culot resté dans le ballon a offert l'aspect indiqué dans les *fig*. 1, 2 et 3.

La *fig*. 1 montre le culot en perspective vu d'avant en arrière. Les *fig*. 2 et 3 le montrent en plan. La dépression qu'on y remarque en *d* indique celle que le fond du ballon de porcelaine avait éprouvée sous l'influence du vide et de

la température élevée à laquelle il était soumis dans la partie qui recevait l'action directe du jet de gaz. Les côtés *a*, *b*, *c* indiquent, au contraire, que la forme du ballon n'avait pas subi d'altération sensible sur les autres points de son pourtour. Le col du ballon était en *c*.

Fig. 2.



La quantité d'argent soulevée par le rochage est si considérable relativement à la masse du métal, et l'apparence éruptive de la portion soulevée offre une telle ressemblance avec le relief d'une île volcanique ou avec certaines parties de la surface de la Lune, qu'on serait tenté de se demander si les gaz qui accompagnent les éruptions volcaniques, si les

écoulements de lave et les soulèvements de terrains qui se manifestent en même temps ne sont pas dus à des phénomènes de rochage. Il suffirait qu'une masse liquide placée sous l'enveloppe solide du globe et saturée de gaz eût abandonné une partie de celui-ci en se solidifiant pour produire

Fig. 3.

en grand les dégagements de fluides élastiques, les effets mécaniques et les apparences caractéristiques qu'on observe dans le petit volcan d'argent qui s'est produit dans les conditions énoncées plus haut.



SUR LES FORCES ÉLASTIQUES DES VAPEURS ÉMISES PAR LES MÉLANGES DE DEUX LIQUIDES;

PAR M. E. DUCLAUX,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Lyon.

Les phénomènes qui se produisent pendant l'ébullition des mélanges de deux liquides sont encore peu connus, malgré les efforts des physiciens éminents qui se sont occupés de ce sujet. Les deux vapeurs qui se forment sont-elles saturées, ou seulement l'une d'entre elles? ou, si aucune ne l'est, quels sont leurs rapports de tension, d'où l'on pourrait conclure la composition du liquide distillé? Voilà quelques questions non résolues dont l'intérêt n'est pas seulement théorique, car elles se posent constamment, soit dans la pratique journalière des laboratoires, soit dans de grandes industries, comme celle de la fabrication des alcools.

On n'en a une solution que dans le cas le moins important, celui où les deux liquides qu'on chauffe ensemble ne sont pas miscibles l'un à l'autre. Liebig (¹) a remarqué le premier, ce semble, qu'en chauffant dans une cornue de l'eau et de la liqueur des Hollandais, ou un chlorure de carbone insoluble dans l'eau, la température d'ébullition du mélange était inférieure à celle du liquide le plus volatil. Gay-Lussac (²) expliqua immédiatement ce résultat en faisant intervenir les lois du mélange des gaz et des vapeurs, un peu arbitrairement étendues au mélange des vapeurs seules. Pour lui, l'ébullition d'un pareil mélange devenait possible dès que la somme des tensions de vapeurs

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XLIX, p. 184.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XLIX, p. 393.

des deux liquides en présence devenait égale à la pression atmosphérique, et devait se produire par suite à une température inférieure à celle à laquelle bouillait le liquide le plus volatil.

Plus tard, Magnus ([1]) observa quelques exceptions, facilement explicables ([2]), à cette loi, et démontra assez bien, en outre, qu'en chauffant deux substances non miscibles l'une à l'autre, l'ébullition arrivait lorsque la somme des tensions maxima des vapeurs était égale à la pression atmosphérique. M. Regnault ([3]) a confirmé et rendu plus précise cette relation, d'où l'on pouvait conclure que les vapeurs qui s'échappent d'un pareil mélange sont toutes deux saturées; mais Magnus et Regnault furent moins heureux en étudiant les mélanges de liquides solubles entre eux en proportions déterminées ou quelconques, et, sans qu'il soit besoin d'entrer dans le détail de leurs recherches, il suffira de dire qu'ils n'ont trouvé aucune relation comparable à la précédente, entre la pression d'ébullition et la somme des tensions maxima à la température d'ébullition.

On pouvait seulement déduire des nombres de Regnault une formule empirique, étendue plus tard par Wullner ([4]) à d'autres substances. On l'énonce en disant que, pour un mélange donné, il y a un rapport à peu près constant entre la somme des tensions maxima des deux vapeurs à la température de l'ébullition et la pression à laquelle celle-ci est amenée à se produire. De là résulte, comme conséquence malheureusement un peu vague, que la composition du mélange des vapeurs ne varie pas beaucoup avec la température, mais nous n'apprenons rien sur cette composition et l'état de saturation de chacune des deux vapeurs.

([1]) *Pogg. Annalen*, t. XXXVIII, p. 481.

([2]) *Voir* Kundt, *Pogg. Annalen*, t. CXL, p. 189, et Gernez, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 472.

([3]) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 715.

([4]) *Pogg. Annalen*, t. CXXIX.

Plücker (¹) n'est pas arrivé à un résultat meilleur en comparant les tensions maxima, à la même température, des mélanges et de leurs composants, et l'insuccès de toutes ces tentatives se comprend, si l'on réfléchit qu'elles cherchaient une relation entre les tensions maxima des deux vapeurs, qui sont en effet les composantes du phénomène, et la tension résultante, mais sans se préoccuper des proportions dans lesquelles les deux composantes intervenaient. Le problème n'a été résolu que dans le cas simple où la résultante est égale à la somme des composantes. Mais, quand cette résultante s'est trouvée plus petite, rien ne permettait de savoir laquelle des deux composantes avait été écourtée, ou si elles l'étaient toutes deux, et dans quel rapport.

Pour le savoir, il n'y avait qu'à étudier la composition du mélange des deux vapeurs. Regnault l'avait senti et, dans son travail sur les forces élastiques des vapeurs, on trouve la phrase suivante : « J'ai fait construire un appareil spécial qui me permettait d'opérer sur des mélanges parfaitement connus et de déterminer à un moment quelconque la composition de l'atmosphère de vapeur. Le temps ne m'a pas permis jusqu'ici d'en faire usage » (²). Je ne sache pas que cet appareil ait jamais été décrit. Il eût été curieux de voir comment il résolvait la principale difficulté de cet ordre de recherches, de maintenir à température constante un volume de vapeurs assez grand pour que, une fois condensées, elles fournissent, avec les pertes et les erreurs dues à l'influence des parois, un volume de liquide suffisant pour un dosage. Ayant rencontré devant moi ce problème, j'ai pris le parti de le résoudre d'une façon plus simple et plus expéditive en condensant ces vapeurs dans une distillation régulière, c'est-à-dire en étu-

(¹) *Pogg. Annalen*, t. XCII.

(²) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 727.

diant le liquide distillé et en comparant sa composition avec celle du liquide qui distille.

Je devais perdre ainsi un peu de la précision que les travaux de M. Regnault ont appris à porter dans cet ordre de recherches ; mais cela n'était pas à regretter beaucoup. Quand il s'agit de questions où tout est à découvrir, la précision est quelquefois plus gênante qu'utile. Je devais en revanche gagner du côté de la facilité d'action, et d'ailleurs quelques-uns des résultats contenus dans ma thèse et dans un travail sur les vins, publié depuis ([1]), me prouvaient que la régularité des phénomènes de distillation, dans certains cas, est suffisante pour se prêter à la découverte des lois qui les régissent.

J'ai donc employé le procédé opératoire suivant, que je vais décrire en supposant qu'il s'agisse d'un mélange d'alcool et d'eau. Dans une cornue de 1500 centimètres cubes, j'introduis 1010 centimètres cubes d'un liquide alcoolique de composition connue. Je porte à l'ébullition et je recueille 110 centimètres cubes du liquide distillé, que je fractionne en onze prises de 10 centimètres cubes chacune. Dans la première se traduisent toutes les irrégularités et les perturbations qui précèdent le commencement de la distillation, mais, à partir de la seconde, tout se régularise. Les parois de la cornue et du réfrigérant sont tapissées d'un liquide de composition convenable; l'intérieur de l'appareil peut être considéré comme rempli d'une atmosphère de vapeurs non condensées, que traversent constamment de nouvelles vapeurs formées à la surface du liquide pour aller se condenser intégralement, et avec leur composition normale, sur les portions froides du réfrigérant. Il n'y a donc qu'à étudier, par des procédés suffisamment précis, la composition des 10 centimètres cubes qui constituent chaque prise.

([1]) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. II, 1865, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III, 1874.

D'autre part, étant connue la composition du mélange initial et celle des diverses prises, il est facile de savoir la composition du mélange resté dans la cornue au commencement et à la fin de chaque prise nouvelle. Le volume de cette prise est assez faible, et le volume du liquide de la cornue assez grand pour qu'on puisse admettre que la composition de ce dernier liquide est constante pendant chaque prise, et égale à la moyenne de ce qu'elle était au commencement et à la fin. On a donc la relation existant à chaque instant entre la composition du liquide qui distille et celle des produits de la distillation.

Cette relation pouvait se traduire empiriquement par une courbe. Convaincu, comme je le suis, que l'on a plus de chances de rencontrer des relations simples avec les liquides, quand on compare leurs volumes que quand on compare leurs poids, j'ai évalué en volumes la composition des mélanges et pris comme abscisses et comme ordonnées les nombres qui représentent la proportion centésimale de l'un d'eux dans le mélange étudié et dans les prises recueillies.

Chaque expérience me donnait donc dix points de la courbe, et, quand on en avait obtenu un nombre suffisant, on les réunissait par un trait continu. Restait à trouver l'équation, c'est-à-dire la relation qui existait entre l'abscisse $\frac{a}{a+e}$ représentant, comme je l'ai dit, la proportion du liquide a dans son mélange avec le liquide e, et l'ordonnée qui, à raison des conditions de l'expérience, pouvait être considérée comme représentant le rapport $\frac{da}{da+de}$. Cette liaison étroite entre l'ordonnée et l'abscisse pouvait rendre l'équation de la courbe plus facile à trouver; mais elle excluait jusqu'à un certain point, pour cette équation, toute formule empirique à plusieurs termes comme il est toujours facile d'en trouver, et dont la complication aurait

été incompatible avec l'idée si naturelle de la simplicité relative du phénomène étudié.

Enfin, cette équation trouvée, on pouvait en tirer, soit la loi qui relie la composition des vapeurs à celle du liquide, soit, en la transformant, à l'aide de la relation entre x et y, en équation différentielle facile à intégrer, une équation entre a et c, permettant de connaître à chaque instant la composition du liquide qui reste, lorsqu'on connaît seulement le volume déjà passé à la distillation.

J'ai soumis à cette étude les divers termes de la série des alcools et des acides gras que j'ai pu me procurer parfaitement purs. Cette pureté était une condition indispensable, et ne pouvait m'être attestée par aucun de ses critériums ordinaires, tels que densité, point d'ébullition, etc., tous trop peu délicats pour l'étude que j'avais en vue. J'ai dû recourir à celui de la tension superficielle, qui subit plus qu'aucune autre constante physique, l'influence des plus légères impuretés contenues dans la substance qu'on étudie, et je n'ai considéré comme purs et homogènes que les liquides qui, soumis à la distillation fractionnée, conservaient du commencement à la fin la même tension superficielle lorsqu'ils étaient ramenés à avoir la même densité. Ces liquides sont du reste ceux qui m'ont servi à mon travail sur les tensions superficielles, inséré dans ces *Annales* (t. XIII), et je renvoie à ce travail pour tout ce qui est relatif à leur préparation et à leurs conditions de pureté. Je vais maintenant les passer en revue.

SÉRIE DES ALCOOLS.

I. — *Alcool méthylique.*

Ce Mémoire s'allongerait outre mesure si je donnais en détail les résultats de mes expériences. Comme elles se

ressemblent toutes, je me contenterai d'en citer une prise au hasard, afin de donner une idée du mode de calcul et de la précision des résultats.

Le tableau suivant résume une opération faite sur 1010 centimètres cubes d'un liquide renfermant 14,6 pour 100 d'alcool méthylique. La première colonne renferme les nombres de gouttes fournies au compte-gouttes, par chacune des onze prises successives de 10 centimètres cubes. La deuxième, les volumes d'alcool correspondants, ou les ordonnées $y = \frac{da}{da + de}$ de la courbe. La troisième et la quatrième colonne indiquent les volumes d'alcool restant dans la cornue au commencement et à la fin de chaque prise, la cinquième la teneur moyenne, la sixième le volume moyen, et la septième la proportion moyenne d'alcool pendant la prise correspondante, ou l'abscisse $x = \frac{a}{a + e}$ de la courbe. Enfin la huitième colonne contient les valeurs trouvées pour une constante m que nous apprendrons à connaître tout à l'heure :

	NOMBRE de gouttes.	y pour 100.	COMMENCEMENT de la prise.	FIN de la prise.	TENEUR moyenne.	VOLUME moyen.	PROPORTION moyenne x pour 100.	m.
1	202	5,6	147^cc	141,4				
2	208,5	6,1	141,4	135,3	138,3	995	13,9	11,0
3	207	6,0	135,3	129,3	132,3	985	13,4	11,0
4	206	5,9	129,3	123,4	126,3	975	12,9	11,0
5	205	5,8	123,4	117,6	120,5	965	12,5	11,0
6	203,5	5,7	117,6	111,9	114,7	955	12,0	11,0
7	202	5,6	111,9	106,3	109,1	945	11,5	11,0
8	201	5,5	106,3	100,8	103,5	935	11,1	11,0
9	200	5,4	100,8	95,4	98,1	925	10,6	11,0
10	199	5,3	95,4	90,1	92,7	915	10,2	11,0
11	198	5,2	90,1	84,9	87,5	905	9,7	10,9

Dans ces divers calculs on n'a pas tenu compte de la contraction, dont l'effet serait seulement de diminuer, dans une faible proportion, 1 ou 2 centièmes environ, la valeur de la constante m. On élimine en gros son influence en prenant pour m la valeur 10,9. En recommençant maintenant la même expérience pour des alcools de titres divers, on voit qu'on pourra déterminer autant de points qu'on le voudra de la courbe.

Quand elle est tracée, il est facile d'y reconnaître une hyperbole dont l'équation serait $\frac{y}{100 - y} = mx$, ou en remplaçant y et x par leurs valeurs,

$$\frac{da}{de} = m \frac{a}{a + e}.$$

Voici, en effet, un tableau qui donne les valeurs de m, pour toutes les valeurs de $\frac{a}{a + e}$ comprises entre zéro et 30 pour 100, ce qui correspond à des valeurs de $\frac{da}{da + de}$ comprises entre zéro et 75 pour 100, ou de $\frac{da}{de}$ comprises entre zéro et 300. Au delà de ces nombres commence une période de perturbations que nous aurons à étudier bientôt, et pendant laquelle la loi précédente ne s'applique plus. Mais elle se vérifie bien, comme on va le voir, pour les chiffres inférieurs à ceux qui précèdent.

$\frac{a}{a+e}$	$\frac{da}{da+de}$	m
2 %	18,0	11,1
4	30,3	10,8
6	40,0	11,1
8	47,0	11,0
10	51,6	10,7
12	56,0	10,7
14	60,0	10,7
16	63,5	10,9
18	66,0	10,8
20	68,5	10,8
22	70,8	10,9
26	74,1	11,0
30	77,0	11,2
		Moy. 10,9

On est donc autorisé à dire que jusqu'à 30 pour 100 d'alcool dans le liquide qu'on distille on a la loi

$$\frac{da}{de} = 10,9 \frac{a}{a+e}.$$

En l'écrivant sous la forme $\frac{da}{da+de} = 10,9 \frac{a}{11,9a+e}$, on voit que le titre alcoolique des produits de la distillation augmente proportionnellement moins vite que les titres alcooliques du liquide qu'on chauffe; on devra donc, dans une distillation d'alcool méthylique où l'on veut recueillir l'alcool, pousser d'autant plus loin l'opération qu'on a affaire à un mélange plus riche. Voici, en effet, en supposant une distillation fractionnée par dixièmes, les proportions d'alcool contenues dans chacun des dixièmes successifs (d), et dans leur ensemble (s):

	5 %		10 %		20 %	
	d	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*
1	54	54	51	51	30	35
2	26	80	27	78	19	65
3	12	92	14,5	92,5	10	84
4	6	98	3	97,5	3	94
5	2	100	1,5	99	1,5	97
6	»	»	0,5	99,5	1,0	98,5
7	»	»	0,5	100,0	0,5	99,5
8	»	»	»	»	0,5	100,0
9	»	»	»	»	»	»
10	»	»	»	»	»	»

	34 %		45 %		60 %	
	d	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*
1	25	25	20,5	20,5	14,9	14,9
2	25	50	19,5	40	14,9	29,8
3	20	70	19	59	14,5	44,3
4	17	87	17	78	14,2	58,5
5	8,5	95,5	13,5	91,5	13,6	72,1
6	3,0	98,5	6,0	97,5	12,4	84,5
7	1	99,5	1,7	99,2	9,9	94,4
8	0,5	100,0	0,6	99,8	4,7	99,1
9	»	»	0,2	100,0	0,5	99,6
10	»	»	»	»	0,4	100,0

Ce tableau montre qu'à partir d'une certaine limite les titres alcooliques des diverses prises provenant d'un même mélange initial tendent à devenir constants. Il passe donc, à l'origine de la distillation, un liquide de composition à peu près uniforme, contenant environ 96 ou 97 pour 100 d'alcool, et bouillant dès lors naturellement à une température assez fixe, voisine de 75 degrés. Il est donc impossible d'obtenir de l'alcool absolu par

une seule distillation, même en partant d'un alcool déjà très-concentré. C'est ce qu'on aurait pu conclure d'ailleurs de la formule donnée plus haut, en la faisant sortir un peu des limites auxquelles elle s'applique. On voit qu'elle ne donne jamais pour $\frac{da}{de}$ la valeur infinie qui répondrait théoriquement à la préparation de l'alcool absolu.

Entre l'alcool à 97 pour 100, le plus concentré qu'on puisse obtenir, et l'alcool à 75 pour 100, le plus concentré de ceux auxquels s'applique la formule citée plus haut, existe une marge assez grande pour laquelle la loi de la distillation est encore inconnue. Remarquons pourtant que cette marge se rétrécirait, et sans doute notablement, si l'on opérait sur un volume de liquide à distiller plus considérable, sans faire varier la valeur de la prise, ou bien, ce qui revient au même, si l'on diminuait le volume de la prise sans rien changer à celui du liquide. On pourrait ainsi éliminer, à partir du moment où la formation de l'alcool à 97 pour 100 est possible, toutes les portions du produit de la distillation où cet alcool est intervenu, et retrouver, par conséquent, la loi pour des nombres auxquels nous avons trouvé qu'elle ne s'appliquait plus, parce qu'une portion plus ou moins notable de notre prise minimum de 10 centimètres cubes était formée de cet alcool à composition constante, qui échappe à toute loi d'augmentation proportionnelle. Nous retrouverons d'ailleurs cette question plus loin.

II. — *Alcool ordinaire.*

Les détails dans lesquels je viens d'entrer à propos de l'esprit-de-bois me permettront d'être bref au sujet de l'alcool éthylique. Je me bornerai à donner les tableaux relatifs à sa distillation, en conservant la même disposition que plus haut.

$\frac{a}{a+e}$	$\frac{da}{da+de}$	m
2 %	24 %	15,3
4	38,5	15,3
6	48,5	15,4
8	55,5	15,6
10	61,0	15,6
12	65,0	15,5
14	68,0	15,2
16	71	15,3
18	73,5	15,4
20	75,8	15,5
23	78,0	15,4
		Moy. 15,4

On est donc autorisé à poser pour l'alcool la formule $\frac{da}{de} = 15,4 \frac{a}{a+e}$, applicable entre les limites zéro et 25 pour 100 dans le liquide chauffé, zéro et 80 pour 100 dans les produits de la distillation. On voit que, toutes choses égales d'ailleurs, il se vaporise plus vite que l'alcool méthylique. Mais pour le séparer complétement, il faut pousser beaucoup plus loin la distillation qu'on ne le suppose d'ordinaire. C'est ce que montre le tableau suivant, qui donne, pour des mélanges à des titres divers, la proportion d'alcool passée dans chacun des dixièmes successifs (d) du liquide distillé, et dans leur ensemble (s) :

	2 °/₀		5 °/₀		10 °/₀		15 °/₀	
	d	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*
1	77	77	68	68	56	56	47	47
2	20	97	26,5	92,5	22	88	35	82
3	2	99	5	97,5	9	97	14	96
4	1	100	2	99,5	1,5	98,5	3	99
5	»	»	0,5	100	1	99,5	0,5	99,5
6	»	»	»	»	0,5	100	0,5	100
7	»	»	»	»	»	»	»	»
8	»	»	»	»	»	»	»	»
9	»	»	»	»	»	»	»	»
10	»	»	»	»	»	»	»	»

	20 °/₀		30 °/₀		40 °/₀		50 °/₀	
	d	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*
1	37	37	29	29	22	22	18	18
2	33	70	27	56	21,5	43,5	18	36
3	22,5	92,5	23	79	20,5	64	18,0	54
4	6	98,5	15,5	94,5	19	83	17,5	71,5
5	0,5	99	4,5	99	14	97	16,0	87,5
6	0,5	99,5	0,7	99,7	2	99	11	98,5
7	0,5	100	0,3	100	0,6	99,6	1	99,5
8	»	»	»	»	0,4	100,0	0,3	99,8
9	»	»	»	»	»	»	0,2	100,0
10	»	»	»	»	»	»	»	»

On voit que, pour les liquides à 10 pour 100 d'alcool, par exemple pour la plupart des vins, il faut pousser la distillation aux $\frac{6}{10}$ si l'on veut séparer tout l'alcool contenu. En distillant au $\frac{1}{3}$, comme on le fait d'ordinaire, il reste dans la cornue 1 pour 100 de l'alcool environ, et cette perte, insensible quand il s'agit du titrage d'un vin, n'est pas négligeable quand on veut comparer l'alcool produit au sucre employé dans des expériences précises.

Quand on distille des liquides plus concentrés, on voit apparaître dans les premières portions du produit, comme pour l'esprit-de-bois, un alcool de composition presque constante, voisine de 80 pour 100, et bouillant à une température assez fixe, qui est d'environ 85 degrés. La marge que nous avons signalée tout à l'heure, à propos de l'alcool méthylique, est ici beaucoup moins large, et nous aurons à nous préoccuper bientôt d'expliquer ce fait.

III. — *Alcool propylique.*

Étudié comme les précédents, cet alcool obéit à une loi de même nature, où le coefficient est différent, et plus élevé que pour les deux premiers. C'est ce que prouve le tableau suivant, dont la disposition est la même que tout à l'heure :

$\frac{a}{a+e}$	$\frac{da}{da+de}$	m
2	29,5	20,9
4	45,5	20,9
6	55,5	20,9
8	62,5	20,8
10	67,5	20,8

On est donc conduit à la formule $\frac{da}{de} = 20{,}9 \frac{a}{a+e}$, qui s'applique entre les limites zéro et 10 pour 100 dans le liquide qu'on distille, et zéro et 70 pour 100 environ dans le produit de la distillation. Ici encore, au voisinage du point auquel la loi cesse d'être vraie, on trouve un alcool de composition constante, celui signalé par MM. Is. Pierre et Puchot [1], renfermant 75 pour 100 environ d'alcool,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 236.

et bouillant à une température assez fixe de 87°,5. Nous pourrons remarquer que cette espèce d'hydrate se place tout naturellement à son rang à la suite de ceux que nous venons d'étudier, et forme avec eux une famille à laquelle nous allons pouvoir ajouter de nouveaux membres.

IV. — *Alcool butylique.*

La loi de distillation de cet alcool est la même que pour les précédents, ainsi que le prouve le tableau suivant :

$\frac{a}{a+e}$	$\frac{da}{da+de}$	m
0,2 %	7,5 %	40,6
0,4	14	40,7
0,6	20	41,6
0,8	25	41,6
1,0	29,5	41,8
1,2	33,3	41,5
1,4	37	41,9
1,6	40	41,6
1,8	42,5	41,1
2,0	45,5	41,7
2,5	51	41,6
3	55,5	41,6
3,5	59	41,1
4,0	62	40,8
		Moy. 41,5

La formule $\frac{da}{de} = 41,5 \frac{a}{a+e}$ est donc vraie entre les limites zéro et 4 pour 100 dans le liquide qu'on distille, et zéro et 62 pour 100 dans les produits de la distillation. Pour des titres supérieurs, on vient encore se heurter à une sorte d'hydrate, signalé par MM. Is. Pierre et Puchot,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 358. La

bouillant régulièrement à 90°,5 et contenant 71 pour 100 d'alcool en volumes. C'est encore à la perturbation apportée par cet hydrate que nous pouvons attribuer en partie la marge existant entre le titre alcoolique le plus élevé auquel notre loi s'applique et le titre de l'hydrate lui-même.

V. — *Alcool amylique.*

Les résultats relatifs à cet alcool sont résumés dans le tableau suivant :

$\frac{a}{a+e}$	$\frac{da}{da+de}$	m
0,2 %	8,8 %	48,1
0,4	16,5	49,3
0,6	23,0	49,6
0,8	28,5	49,5
1,0	33,3	49,9
1,2	37,3	49,6
1,4	40,5	49,8
1,6	43,0	47,1
		Moy. 49,6

Ici, comme pour l'alcool butylique, les valeurs de m sont un peu faibles lorsque l'alcool est très-étendu. Les pertes inévitables dans le procédé opératoire employé sont une explication suffisante de ce fait. En le négligeant, on voit qu'on est autorisé à poser l'équation

$$\frac{da}{de} = 49,6\,\frac{a}{a+e},$$

plupart des résultats contenus dans les Mémoires de MM. Is. Pierre et Puchot trouveront leur explication complète dans ce qui va suivre, mais en admettant pour ces sortes d'hydrates une composition généralement assez différente de celle que leur assignent ces deux savants.

comme se vérifiant entre les limites zéro et 1,6 pour 100 dans le liquide que l'on chauffe, zéro et 43 pour 100 dans les produits de la distillation.

Les deux valeurs zéro et 1,6 pour 100 sont tellement voisines, que l'expression $\frac{a}{a+e}$ n'est jamais très-différente de $\frac{a}{e}$, et qu'on pourrait, à la rigueur, admettre que la formule $\frac{da}{de} = 49,6\,\frac{a}{e}$ se vérifie aussi bien que l'autre, avec un petit changement dans la valeur du coefficient. On trouve, en essayant, qu'à tout prendre la vérification est moins bonne, et il est d'ailleurs plus naturel d'attribuer à l'alcool amylique une formule de même nature que pour les autres alcools de la série.

J'ai encore à signaler ici un hydrate à 56 pour 100 d'alcool, et bouillant régulièrement à 93 degrés. Il se range à la suite de ceux qui précèdent.

VI. — *Alcool caprylique.*

Les alcools butylique et amylique, extrêmement peu solubles dans l'eau, échappent complétement, surtout lorsqu'ils sont en solutions étendues, aux procédés habituels de dosage, fondés sur l'étude de la densité. Je n'aurais pu les faire entrer dans le cadre de mon travail, si je n'avais pas disposé pour eux du moyen précieux d'étude que fournit la mesure de la tension superficielle de leurs dissolutions dans l'eau. Cette tension varie beaucoup avec la concentration, et, circonstance très-favorable, c'est pour les degrés inférieurs de l'échelle que la variation est la plus marquée.

L'alcool caprylique dont je me suis servi exigeait plus de 650 fois son volume d'eau pour se dissoudre. Il échappe à tout autre moyen de dosage que celui de la mesure de la tension superficielle. De plus, comme il

passe à la distillation en quantités trop considérables pour pouvoir se dissoudre dans l'eau qui passe avec lui, il s'étend en couches minces sur les parois de la cornue et du réfrigérant, et les pertes provenant de ce chef sont loin d'être négligeables. Ne pouvant, par suite, doser l'alcool dans le liquide condensé, j'ai été obligé de le doser dans le liquide de la cornue lui-même, en cherchant ce qu'il y restait d'alcool à divers moments de la distillation. Il suffit pour cela de soutirer, à la fin de chaque prise de 10 centimètres cubes, quelques grammes de liquide qu'on reçoit dans un vase clos, et qu'on étudie au compte-gouttes après les avoir refroidis. J'ai pu ainsi déterminer quelques nombres que j'ai supposés vérifier, sans autre démonstration, une formule analogue aux précédentes, et qui m'ont alors donné une valeur de m voisine de 61. Cet alcool reste donc fidèle à la loi qui nous a montré, jusqu'ici, les alcools passant d'autant plus facilement à la distillation qu'ils ont un point d'ébullition plus élevé. Il reste aussi fidèle à la loi des hydrates, car je me suis assuré qu'il fournissait à la distillation un alcool de composition assez constante voisine de 27 pour 100, et bouillant au voisinage de 98 degrés, c'est-à-dire de concentration plus faible et de point d'ébullition plus élevé qu'aucun des précédents.

SÉRIE DES ACIDES VOLATILS.

C'est aux acides volatils que se rapportent les résultats contenus dans ma thèse, auxquels j'ai fait allusion plus haut. J'y suis revenu dans un autre travail (1) dans lequel j'ai fait voir que, de la marche régulière que suivent, à la distillation fractionnée, des dissolutions en proportions faibles, mais variables, des divers acides gras, on pouvait déduire une loi mathématique, dont j'ai donné l'expres-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III; 1874.

sion pour les acides formique, acétique, métacétique et butyrique.

Cette loi peut s'énoncer en disant que la quantité d'acide qui se volatilise à chaque instant est proportionnelle à la quantité qui en existe à ce moment même dans le liquide chauffé, et il en ressort la conclusion suivante : lorsque les quantités d'eau distillée croissent en progression arithmétique, les quantités d'acide qu'elles renferment croissent en progression géométrique.

Cette loi n'est pas, à proprement parler, une loi d'infiniment petits, un corollaire de la loi plus générale qui veut que les variations d'une fonction soient proportionnelles à celles de la variable, quand celle-ci varie dans des limites très-étroites. Ainsi la loi ci-dessus ne se vérifie pas pour des alcools amenés au même degré de dissolution que les acides auxquels elle s'applique. Par contre, elle est encore vraie pour des liqueurs renfermant 50 pour 100 d'acide acétique. Sous une simplicité apparente, elle résume sans doute une série d'effets très-compliqués. C'est ce dont nous allons nous assurer en étudiant de près la distillation des trois acides qu'il est le plus facile de se procurer purs en quantités suffisantes, les acides formique, acétique et butyrique.

I. — *Acide formique.*

Ce n'est que jusqu'à 5 pour 100 que l'acide formique obéit à la loi signalée plus hant, et que l'on peut traduire, en adoptant les mêmes notations que pour les alcools, par l'expression $\frac{da}{da + de} = m\frac{a}{a + e}$. Quand on distille des solutions plus concentrées, on rencontre une loi différente, qui a une bien plus large base, et qu'on peut traduire par l'équation $\frac{da}{de} = m\frac{a}{e}$. Voici, en effet, les nombres que fournit l'expérience et, en regard, les valeurs de m.

Les évaluations sont, comme toujours, faites en volumes et non en poids. Pour simplifier, je ne donne que les valeurs de a et de da, les quantités e et de étant respectivement égales à $100 - a$, et à $100 - da$.

a	da	m
5	2,2	0,42
10	4,6	0,42
15	7,0	0,43
20	9,4	0,42
25	12,2	0,42
30	15,3	0,42
35	19,2	0,42
40	23,5	0,46

On est donc autorisé à dire que, entre 5 et 40 pour 100, la formule de la distillation est $\frac{da}{de} = 0,42 \frac{a}{e}\cdot$ Au delà de cette limite, la valeur de m augmente rapidement, et, quand elle a atteint l'unité, on a

$$\frac{da}{de} = \frac{a}{e},$$

c'est-à-dire que le liquide de la cornue a même composition que celui qui distille. La température doit évidemment alors rester constante, et l'on peut croire qu'on a affaire à un véritable hydrate. Nous voyons pourtant qu'on aurait tort de le considérer comme tel.

Quoi qu'il en soit, ces sortes d'hydrates paraissent se former facilement dans la distillation des solutions aqueuses d'acide formique, et l'on en rencontre fréquemment un, renfermant 56 pour 100 d'acide en poids, ou 50 pour 100 en volume, et assez voisin de la limite où la loi ci-dessus cesse d'être applicable.

II. — *Acide acétique.*

La formule $\frac{da}{da + de} = m \frac{a}{a + e}$ est vraie pour l'acide acétique jusqu'à une limite assez éloignée, voisine de 50 pour 100. C'est ce que prouve le parallélisme de toutes les opérations suivantes, dans chacune desquelles 110 centimètres cubes d'une dissolution acétique étaient soumis à une distillation fractionnée par prises de 10 centimètres cubes. En étudiant celles-ci, on pouvait trouver le rapport de la quantité d'acide passée jusque-là à la quantité totale existant dans la cornue. Si la loi supposée est vraie, ce rapport doit rester indépendant de la concentration de la dissolution étudiée.

	1 %	10 %	20 %	40 %	50 %	60 %
1	6,4 %	6,5 %	6,5 %	6,3 %	6,4 %	6,7 %
2	13,0	13,3	13,3	12,6	13,1	13,5
3	19,8	20,3	20,3	19,8	19,8	20,8
4	26,8	27,6	27,6	26,9	27,2	28,3
5	34,2	35,2	35,3	34,4	34,7	36,1
6	42,0	43,2	43,2	42,3	42,6	44,4
7	50,4	51,7	51,6	50,7	51,2	53,2
8	59,5	60,7	60,5	59,7	60,3	62,8
9	69,9	70,9	70,4	69,9	70,5	73,0
10	82,4	82,4	81,8	81,9	82,3	85,0

Ces nombres sont en moyenne un peu différents de ceux que j'ai consignés dans les deux Mémoires rappelés plus haut, parce qu'ici je me servais d'acide acétique brut du commerce, renfermant un peu d'acide butyrique. Mais les diverses séries du tableau ci-dessus sont bien comparables entre elles, et il demeure démontré que les dissolutions d'acide acétique jusqu'à 50 pour 100 en volumes obéissent bien dans leur distillation à la loi posée plus haut, dans

laquelle la valeur de la constante m est d'environ 0,72.

Au delà de cette limite, et jusqu'à 80 pour 100, la loi est la même que pour l'acide formique, $\frac{da}{de} = m\frac{a}{e}$; c'est ce que prouvent les nombres suivants :

a	da	m
50	36	0,553
55	40,5	0,555
60	45	0,546
65	50	0,540
70	56	0,548
75	62	0,544
80	68,5	0,544
85	75	0,530
90	81	0,474
		Moy. 0,545

On est donc autorisé à dire que, entre 50 et 80 pour 100, on a

$$\frac{da}{de} = 0,545\,\frac{a}{e}.$$

L'acide acétique distille donc plus facilement que l'acide formique, lorsqu'on chauffe des dissolutions aqueuses de même concentration. J'ai fait voir, dans le travail sur les vins que j'ai cité plus haut, que la même loi se continuait pour les acides supérieurs de la série, et que, rappelant en cela les alcools, ils passaient d'autant plus facilement à la distillation qu'ils avaient un point d'ébullition plus élevé.

III. — *Acide butyrique.*

L'acide butyrique obéit à la formule $\frac{da}{da+de} = m\frac{a}{a+e}$, jusqu'à 6 pour 100 environ, ce qui correspond à 10 pour

100 d'acide dans les produits de la distillation, et la valeur de m est d'environ 1,68. Au delà on vient se heurter à une sorte d'hydrate renfermant 18 pour 100 d'acide butyrique, hydrate très-instable et dont la composition peut varier de 1 à 2 pour 100 d'acide, suivant la composition du liquide chauffé, la rapidité de la distillation, etc. Je n'ai pas eu entre les mains de l'acide butyrique pur en quantités suffisantes pour étudier la distillation des solutions plus concentrées.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Les lois numériques établies dans les paragraphes qui précèdent ont une interprétation simple, que nous avons maintenant à établir.

Considérons d'abord la formule $\frac{da}{de} = m\frac{a}{c}$, relative à la distillation des acides formique et acétique en dissolutions concentrées; nous pouvons remarquer que $\frac{da}{de}$ représente, à un facteur constant près, le rapport $\frac{A}{E}$ des volumes de vapeurs d'acide et d'eau qui se forment au-dessus du liquide. On a en effet, en appelant d et d' les densités des deux liquides mélangés, δ et δ' celles de leurs vapeurs, la relation

$$\frac{A}{E} = \frac{da}{de}\frac{d}{d'}\frac{\delta'}{\delta} = n\frac{da}{de} = mn\frac{a}{e} = p\frac{a}{e}.$$

La valeur de n serait facile à calculer, si l'on connaissait avec exactitude le rapport $\frac{\delta'}{\delta}$ des densités des deux vapeurs à la température de l'ébullition. Mais on ne s'éloignera pas beaucoup de la vérité en admettant qu'il est égal au rapport des densités à zéro et à 760 millimètres. Cela revient à admettre que les deux vapeurs suivent également bien la loi de Mariotte et celles de Gay-Lussac, hypothèse qui

n'est franchement inexacte que dans quelques cas particuliers sur lesquels nous aurons à revenir.

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, l'expression $\frac{A}{E} = p\frac{a}{e}$ nous montre que les volumes de vapeurs sont proportionnels aux quantités des deux liquides mélangés. Aucune des deux vapeurs n'est donc saturée, et leur mode de formation est facile à saisir. Si nous considérons un volume v de leur mélange, le premier liquide, s'il était seul et porté à la température de l'ébullition commune, occuperait à lui seul ce volume v. Par suite de la présence de l'autre liquide, sa pression se trouve réduite dans le rapport $\frac{a}{a+e}$. De plus, l'attraction exercée par l'autre liquide sur la vapeur du premier réduit encore la pression de cette vapeur dans un rapport constant k. On a donc en définitive

$$A = k\frac{a}{a+e}v.$$

Pour le second liquide, on a de même

$$E = k'\frac{e}{a+e}v;$$

d'où l'on tire

$$\frac{A}{E} = \frac{k}{k'}\frac{a}{e} = p\frac{a}{e}.$$

La constante p est donc égale au rapport des constantes k et k', qui mesurent toutes deux l'effet de condensation produit par un liquide sur la vapeur de l'autre, effet que l'expérience montre être invariable dans les limites de composition auxquelles la loi s'applique.

On pourrait encore présenter le phénomène autrement, en écrivant

$$\frac{A}{A+E} = \frac{ka}{ka+k'e}, \quad \text{d'où} \quad A = (A+E)\frac{ka}{ka+k'e}$$

et

$$\frac{E}{A + E} = \frac{k'e}{ka + k'e}, \quad \text{d'où} \quad E = (A + E)\frac{k'e}{ka + k'e}.$$

On voit que, si l'on remplace par la pensée le mélange $a + e$ par le mélange $ka + k'e$, chacune des vapeurs se produira proportionnellement au volume ka ou $k'e$ du liquide qui la fournit dans le mélange, absolument comme si dans ces liquides s'étaient effacées toutes les différences tenant à leur inégale volatilité ou à leur action inégale sur les vapeurs émanées de l'autre liquide. La signification des constantes k et k' est plus complexe que tout à l'heure; mais, comme ce mode d'interprétation se réduit à une sorte de partage proportionnel, il peut rendre des services dans certains cas.

Les mêmes considérations peuvent s'appliquer à la formule des alcools $\frac{da}{de} = m\frac{a}{a + e}$; d'où l'on peut encorer tirer $\frac{A}{E} = p\frac{a}{a + e}\cdot$ Il y a seulement une modification à introduire dans l'interprétation de cette dernière relation. Tandis que le volume de vapeur alcoolique reste proportionnel à la proportion d'alcool dans le mélange, le volume de vapeur d'eau est réduit proportionnellement au volume total d'alcool et d'eau. En d'autres termes, l'alcool se vaporise proportionnellement au volume relatif qu'il occupe dans le mélange, et l'eau comme si elle occupait le volume total. Il n'y a là, quand on y réfléchit, rien d'extraordinaire, et le phénomène, en apparence plus compliqué que tout à l'heure, est en réalité plus simple, puisque la diminution de pression de la vapeur d'eau ne dépend plus que de la présence de l'alcool, et n'est plus fonction de la proportion d'eau dans la liqueur. On continue donc à avoir pour l'alcool l'expression

$$A = k\frac{a}{a + e}v,$$

et pour l'eau l'expression

$$E = k'v;$$

d'où la même loi que plus haut

$$\frac{A}{E} = \frac{k'}{k} \frac{a}{a+e} = p \frac{a}{a+e}.$$

L'interprétation des lois qui précèdent est, on le voit, très-simple. Il n'en est pas de même pour la loi

$$\frac{da}{da+de} = m \frac{a}{a+e},$$

qui préside à la distillation des solutions étendues d'acides volatils. La constance du rapport des proportions d'acide dans le liquide et dans la vapeur exige que l'on attribue à la vapeur de l'acide la direction du phénomène, la vapeur d'eau n'intervenant que pour diluer la vapeur de l'acide jusqu'à la valeur voulue. Si la loi était une loi d'infiniment petits, cette conception ne souffrirait aucune difficulté, mais la loi ne présente ce caractère pour aucun des acides étudiés, et il est plus naturel d'en chercher l'interprétation dans les variations anormales de densité qui sont particulières aux acides volatils. Nous avons admis, pour passer du rapport $\frac{da}{de}$ au rapport $\frac{A}{E}$, que les vapeurs suivaient approximativement la loi de Mariotte et celles de Gay-Lussac. Il résulte au contraire des travaux de Playfair et Wanklyn [1] que la vapeur d'acide acétique, lorsqu'elle est mélangée à un gaz, et à une température inférieure à celle de l'ébullition, subit une condensation notable, qui peut amener sa densité théorique de 2,073, ou sa densité réelle, de 2,55 au chiffre 3,3 et même 3,9. Or ce sont précisément les conditions dans lesquelles se trouve cette

---

[1] *Phil. mag.*, 4e série, t. XXI, p. 398.

vapeur dans nos distillations. Elle est seulement diluée dans une autre vapeur, au lieu de l'être dans un gaz, mais elle est à une température toujours assez notablement inférieure à celle de l'ébullition, attendu que l'acide à 50 pour 100 bout encore au-dessous de 101 degrés, et que ce n'est guère qu'à partir de ce degré de concentration que la température s'élève rapidement. Enfin, si la vapeur qui se forme dans ces conditions est plus condensée, à un même volume doit correspondre un poids plus grand d'acide acétique. Or c'est précisément le cas qui se présente dans l'expérience. La droite, représentée par l'équation

$$\frac{da}{da+de} = m\frac{a}{a+e} \quad \text{ou} \quad y = mx$$

qui, au-dessous de 50 pour 100, se substitue à la branche d'hyperbole, dont l'équation est $\frac{y}{100-y} = m'\frac{x}{100-x}$ passe au-dessus d'elle et donne par conséquent, pour une valeur donnée du rapport $\frac{a}{a+e}$, une valeur de *da* trop forte. Dans la région où la courbe et la droite s'écartent le plus, au voisinage de 30 pour 100 d'acide, la formule $\frac{da}{de} = 0,545\,\frac{a}{e}$ donne pour $\frac{da}{de}$ la valeur 0,223. L'expérience, traduite par la formule $\frac{da}{da+de} = 0,72\frac{a}{a+e}$, donne pour $\frac{da}{de}$ la valeur 0,275. Il suffirait donc d'une diminution de $\frac{32}{275}$ ou de $\frac{1}{9}$ dans la densité pour que la première loi s'applique encore pour les dissolutions acides à 30 pour 100. Or cette variation est très-inférieure à celles observées par MM. Playfair et Wanklyn. Sa valeur se réduit d'ailleurs lorsque la vapeur d'acide commence à prédominer dans le mélange, ce qui est d'accord avec les expériences de MM. Playfair et Wanklyn : elle se réduit encore quand la vapeur est au con-

traire très-diluée et que sa pression est par suite très-faible, ce qui est encore d'accord avec les résultats obtenus tout récemment par M. Troost. Rien ne s'oppose donc à ce qu'on admette l'explication qui précède.

Cherchons maintenant pour les corps étudiés, et en nous bornant aux deux premières lois, la valeur du coefficient $p = m \frac{d}{d'} \frac{\delta'}{\delta}$. On trouvera les nombres relatifs aux alcools dans la dernière colonne du tableau suivant, dont les premières contiennent les données du calcul :

	d	δ	m'	p
Alcool méthylique....	0,7995	1,120	10,9	4,84
» éthylique.. ...	0,794	1,613	15,4	4,71
» propylique....	0,814	2,170	20,9	4,87
» butylique	0,8064	2,589	41,5	8,04
» amylique	0,8148	3,147	49,6	7,98
» caprylique . ..	0,817	4,5?	62,0	8,06

On voit que les valeurs de p sont approximativement les mêmes pour le groupe des trois premiers alcools, les mêmes aussi pour le groupe des trois derniers. Les petites différences trouvées ne dépassent pas la limite des erreurs que l'on peut commettre dans les expériences, et des incertitudes que comporte le calcul. Une pareille coïncidence ne saurait être fortuite. On est donc autorisé à dire que, quand on distille des mélanges de même composition volumétrique, formés avec de l'eau et l'un des trois premiers alcools ou l'un des trois derniers, la composition des vapeurs est la même. Le seul effet du remplacement volume à volume d'un alcool par un autre dans le liquide qui bout est son remplacement volume à volume aussi dans la vapeur. Les différences que l'expérience constate entre les volumes condensés dans la distillation des divers alcools

tendent donc uniquement à ce que, pour ces substances, des volumes égaux de liquide ne correspondent pas à des volumes égaux de vapeur.

Le fait que les valeurs de p dans les deux séries ne sont pas les mêmes, doit sans doute être rapproché de cet autre fait, que les alcools de la première série sont solubles dans l'eau en toutes proportions, tandis que ceux de la seconde série sont peu solubles ou insolubles, surtout à la température de l'ébullition.

Si nous passons maintenant aux acides volatils, nous trouvons les valeurs suivantes de p pour les acides auxquels s'applique la formule $\frac{A}{E} = p\frac{a}{e}$. Les densités de vapeurs sont celles prises par M. Bineau, au voisinage de la température de l'ébullition, par le même procédé et dans les mêmes conditions.

	d	δ	m	p
Acide formique......	1,15	2,12	0,42	0,14
» acétique.......	1,064	2,75	0,545	0,13 (1)

En tenant compte des incertitudes qui peuvent exister sur les valeurs de p, on voit qu'on peut encore les considérer comme égales.

Cette loi est intéressante en ce qu'elle fait intervenir une question de volume atomique ou d'équivalent dans une question qui paraît tout d'abord appartenir à la pure Physique. Il serait intéressant de rechercher si elle s'étend aux corps de séries homologues.

Nous avons maintenant en main les éléments nécessaires

(1) En faisant entrer dans le calcul les densités réelles 1,61 et 2,08 de l'acide acétique et de l'acide formique, on change les valeurs de p, mais elles ne cessent pas d'être à peu près égales.

pour pénétrer plus intimement dans l'étude du phénomène. Connaissant, en effet, la composition du mélange des vapeurs et leur pression totale, il est facile de savoir quelle est la pression individuelle de chacune d'elles, et de comparer cette pression à la tension maximum à la même température. Le tableau suivant renferme les éléments et les résultats de cette comparaison, pour la série des alcools solubles dans l'eau, dans les limites dans lesquelles s'applique la formule commune $\frac{da}{de} = m \frac{a}{a+e}$.

Les lettres f et f' désignent les forces élastiques des vapeurs de l'alcool et de l'eau dans le mélange, calculées d'après la formule qui précède, en donnant à m la valeur convenable. Les lettres F et F′ désignent les forces élastiques maxima de ces deux substances à la température de l'ébullition, relevées sur les tableaux de M. Regnault :

ALCOOLS.	$\frac{a}{a+e}$	TEMPÉRATURE d'ébullition.	f	F	f'	F′
Méthylique $m=4,84$	9 %	91,5	mm 232	1860	528	555
	20 %	83,5	350	1425	410	408
	30 %	79,5	454	1230	306	345
Éthylique $m=4,71$	2 %	97,2	66	1540	694	686
	4	94,5	110	1400	640	625
	6	93,0	172	1330	588	588
	8	91,5	209	1258	551	550
	10	90	244	1188	516	525
	15	86,5	312	1046	448	456
	20	85,5	365	980	395	444
Propylique $m=4,87$	1,25	98	57	760 (¹)	713	707
	2,25	96,5	94	»	676	669
	5	93,5	149	»	611	600
	10	90	249	525 (¹)	511	525

(¹) Ces nombres sont empruntés à M. Is. Pierre, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXII, p. 277.

Les nombres de ce tableau se prêtent à quelques remarques intéressantes.

Il suffit d'abord de jeter un coup d'œil sur les nombres des colonnes f' et F' pour voir qu'ils sont toujours tout près d'être égaux. Les différences qu'ils présentent, et qui sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, s'expliquent facilement si l'on songe par quelle voie détournée nous sommes arrivé à ce résultat. De plus, la moindre erreur sur la température d'ébullition introduit des erreurs notables sur la tension des vapeurs.

Nous sommes donc autorisé à dire que, quand on distille un mélange d'alcool et d'eau, la vapeur d'eau qui se forme est toujours à l'état de saturation. Si nous nous rapportons alors au raisonnement fait plus haut pour établir la théorie du phénomène, nous trouvons que dans l'expression $E = k'v$, ou k' représente la diminution de pression de la vapeur d'eau par suite de la présence de l'alcool, ou plus exactement le rapport de la pression de la vapeur en présence de l'alcool et la pression qui s'établirait en son absence, on a $k' = 1$. L'adhésion, l'affinité de l'alcool pour la vapeur d'eau est donc nulle, dans les limites dans lesquelles la loi est vraie.

Il résulte de ce premier fait, sans qu'il soit nécessaire d'aller plus loin, une relation entre la composition du liquide et sa température d'ébullition. Étant donnée, en effet, la composition centésimale $\frac{a}{a+e}$ du liquide, la formule $\frac{A}{E} = p\frac{a}{a+e}$ donnera la composition de la vapeur, d'où l'on pourra conclure la tension de la vapeur d'eau qui s'y trouve contenue. La température où cette tension sera la tension maximum sera la température d'ébullition. De là la conclusion que la température d'ébullition de tous ces mélanges alcooliques sera inférieure à la température d'ébullition de l'eau, quelle que soit du reste la volatilité

de l'alcool, et ainsi s'expliquent un certain nombre de faits que la Science a déjà enregistrés ([1]) et qui pouvaient, en effet, paraître surprenants tant qu'on n'en connaissait pas l'explication.

Étudions maintenant la vapeur de l'alcool. Elle est très-loin d'être saturée. Son état hygrométrique, en employant ce mot dans son sens ordinaire, est toujours très-faible, et va constamment en croissant avec la proportion d'alcool dans la liqueur. On peut même voir qu'il y a un rapport à peu près constant entre $\frac{f}{F}$ et $\frac{a}{a+e}$; mais je n'insiste pas pour le moment sur cette remarque.

En résumé, des deux substances mélangées, l'une conserve sa tension de vapeur constante, l'autre prend au contraire une tension variable avec sa proportion dans le mélange. Si l'une des deux substances, devenant solide, prenait une tension négligeable à la température de vaporisation de l'autre, on aurait donc, suivant celle d'entre elles qui subirait cette transformation, et avec les deux mêmes corps en présence, soit une tension constante qui autoriserait à croire qu'on a affaire à un mélange, soit une tension variable qui autoriserait à croire qu'on a affaire à un composé. Et pourtant le degré d'attraction, d'affinité de l'alcool pour l'eau est exactement égal à celui de l'eau pour l'alcool. On voit avec quelle prudence il faut conclure dans l'étude de cet ordre de phénomènes.

La façon différente dont se comportent l'eau et l'alcool se comprend très-facilement au contraire, si l'on rapporte le fait observé à l'action différente exercée par chacun des liquides sur la vapeur de l'autre. La tension de la vapeur d'eau n'est pas ou n'est que très-légèrement modifiée par l'alcool en présence. La tension de la vapeur d'alcool est

---

([1]) *Voir* les Mémoires de MM. Is. Pierre et Puchot, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 145.

au contraire très-sensiblement diminuée par l'eau. De là on peut tirer l'explication, non-seulement de l'ensemble des faits observés, mais encore de leurs détails.

Remarquons d'abord que toutes les dissolutions acides ou alcooliques auxquelles s'appliquent les lois posées plus haut sont homogènes. Les liquides de condensation qui en proviennent peuvent ne plus l'être, et cette circonstance paraît ne modifier en rien la marche des phénomènes, mais tous les liquides qu'on chauffe sont des dissolutions complètes, même à la température de l'ébullition. Nous avons donc toujours le droit de supposer présentes les actions moléculaires d'où résulte la solubilité.

En examinant la série des alcools à ce point de vue, nous trouvons qu'avec les alcools très-solubles dans l'eau la tension de la vapeur d'eau qui s'échappe du mélange est toujours un peu inférieure à sa tension maximum, et l'est en moyenne davantage avec l'esprit-de-bois qu'avec l'alcool ordinaire. Il y a donc, même avec les dissolutions peu concentrées, une légère action de l'alcool de la liqueur sur la vapeur d'eau. Cette action est déjà presque nulle pour l'alcool propylique, et disparaît absolument pour les trois derniers alcools, pour lesquels j'ai jugé inutile de rapporter les calculs, parce qu'ils amènent à une conclusion unique que nous allons retrouver tout à l'heure.

Pour nous faire maintenant une idée de l'action de l'eau sur la vapeur d'alcool, nous avons à remarquer qu'elle est variable avec la concentration, et qu'on ne peut avoir des termes de comparaison qu'en donnant une valeur déterminée et constante au rapport $\frac{a}{a+e}$. Or, dans ce cas, les nombres du tableau, et mieux encore la formule d'où ils sont tirés, montrent que cette action, mesurée par la valeur du coefficient m, est la même pour les trois premiers alcools, la même encore pour les derniers. Tout se passe comme si la volatilité des alcools ne jouait aucun rôle, et

on peut même remarquer que les trois derniers, moins volatils, passent précisément en plus grande quantité que les premiers. On ne peut guère expliquer ce fait qu'en admettant entre la vapeur d'alcool et la vapeur d'eau l'existence d'une combinaison instable et à proportions variables, d'une sorte d'hydrate, qui nous expliquerait à la fois la non-intervention de la volatilité de l'alcool, et les phénomènes de remplacement, molécule à molécule, que nous avons été amenés à constater plus haut. L'existence d'une tendance à la combinaison chez les vapeurs, alors qu'elle a disparu chez les liquides, n'est d'ailleurs pas surprenante. J'ai montré que les vapeurs de sulfure de carbone et d'eau donnaient un hydrate défini qu'on n'obtient pas avec les liquides, et depuis on a trouvé un certain nombre d'exemples du même fait.

Tels sont les phénomènes qui se produisent dans les limites auxquelles s'applique la loi posée plus haut. Quand on arrive à distiller des alcools plus concentrés, les phénomènes changent, et la vapeur d'eau n'est plus saturée. La diminution de tension qu'elle éprouve par le fait de la présence de l'alcool sera évidemment d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que l'alcool sera plus soluble dans l'eau. Avec l'alcool méthylique, par exemple, l'effet produit est très-sensible, et s'il pouvait aller jusqu'à réduire à zéro la force élastique de la vapeur d'eau, on pourrait, au moins pour les liqueurs très-concentrées, obtenir dans une simple distillation de l'alcool anhydre. La température encore assez élevée à laquelle se produirait l'ébullition dans ce cas, et la tendance que l'eau possède à rester saturée, empêchent cette séparation de se produire ; la tension de la vapeur d'eau diminue assez lentement avec la concentration pour qu'à partir d'une certaine limite elle puisse être considérée comme constante, et l'équilibre d'actions opposées, qui se produit alors, se traduit par la production de l'alcool à 97 pour 100 environ, que nous avons

signalée. Avec l'alcool propylique, placé sur la limite des alcools très-solubles et des alcools insolubles dans l'eau, la diminution de tension subie par la vapeur d'eau est faible, et varie très-peu avec la concentration. Elle est donc toujours très-voisine d'une valeur moyenne que l'on peut considérer comme constante, et à laquelle correspond naturellement la formation d'une sorte d'hydrate défini. Avec l'alcool ordinaire, intermédiaire entre les deux précédents, les phénomènes sont intermédiaires aussi, et l'on obtient un alcool où l'eau prédomine davantage que pour l'alcool propylique, et moins que pour l'esprit-de-bois.

Avec les alcools butylique, amylique et caprylique, au contraire, et en général toutes les substances volatiles et insolubles ou peu solubles dans l'eau auxquelles s'applique une loi de distillation analogue à celle des alcools, la tension de la vapeur d'eau à la température d'ébullition sera la tension maxima, et, bien que l'autre vapeur ne soit pas saturée, sa tension sera constante aussi. De là la production des pseudohydrates que nous avons constatés, et dont la composition, on peut le remarquer, ne variera pas beaucoup avec la pression ou la température, parce qu'en vertu de la loi de Dalton les tensions des deux vapeurs varieront à peu près également dans l'intervalle considéré. Un certain nombre des résultats obtenus par M. Roscoë [1] sur la variation de composition des hydrates avec la pression trouvent dans cette remarque une interprétation naturelle.

Enfin on peut voir en outre que tous ces hydrates fournis par des alcools inégalement volatils, devant bouillir au-dessous de 100 degrés, devront renfermer d'autant plus de vapeur d'eau et d'autant moins de vapeur d'alcool que celui-ci a un point d'ébullition plus élevé, et que leur température d'ébullition à eux-mêmes devra être d'autant

---

[1] *Journal of chem. Soc.*, t. XV, p. 271.

plus voisine de 100 degrés qu'ils contiendront un alcool de degré plus élevé. Toutes ces conclusions diverses se trouvent résumées et confirmées par les nombres du tableau suivant, qui donne pour chacun des alcools étudiés la température d'ébullition et la composition du prétendu hydrate qu'il forme quand on le distille avec l'eau. On a calculé pour chacun de ces hydrates la tension de la vapeur d'eau qu'on a rapprochée de la tension maximum F' à la même température. On a agi de même pour la tension f et la tension maximum F de l'alcool. On trouve dans les Mémoires de M. Regnault les nombres relatifs à l'esprit-de-bois et à l'alcool. MM. Is. Pierre et Puchot ont donné ([1]) une table de tensions pour les alcools propylique et butylique. J'en ai adopté les nombres sans me préoccuper s'il y avait ou non des différences entre les produits qu'avaient étudiés ces savants et les miens. Enfin, pour l'alcool amylique et l'alcool caprylique, j'ai dû faire une détermination approximative de leur force élastique maximum à la température voulue :

	TEMPÉRATURE d'ébullition.	A	E	f	F	f'	F'
Alcool méthylique.	75°	90	10	684	1032	76	288
» éthylique . .	84	60	40	456	960	304	416
» propylique.	87,5	40	60	293	480	467	477
» butylique. .	90	32,6	66,4	248	385	512	525
» amylique. . .	95	17	83	130	210	630	633
» caprylique. .	98,2	5	95	38	65	722	720

La marche régulièrement croissante ou décroissante des nombres des diverses colonnes témoigne que tous les phénomènes étudiés sont du même ordre et appartiennent à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 434.

une même série naturelle. C'est la confirmation explicite des conclusions auxquelles nous avons été conduit plus haut.

Nous aurions maintenant à recommencer, à propos des acides volatils, une discussion analogue à celle que nous venons de faire à propos des alcools, et à envisager à son tour la formule $\frac{A}{E} = m\frac{a}{e}$, la seule qui convienne au phénomène simple qui s'accomplit. Mais, des conclusions à tirer, les unes sont tellement écrites dans l'équation qu'elles n'exigent pas de travail nouveau, d'autres au contraire ne peuvent prendre un corps qu'à l'aide de données numériques qui n'existent pas encore dans la Science. On peut, par exemple, très-bien voir qu'aucune des vapeurs ne sera saturée, que la faiblesse du coefficient fera longtemps prédominer l'eau dans le liquide de condensation de dissolutions acides même concentrées, que par suite la température d'ébullition du mélange se maintiendra longtemps voisine de 100 degrés, quel que soit l'acide employé; mais, quand on veut pénétrer plus avant dans l'intimité du phénomène, chercher une relation entre la composition du liquide et sa température d'ébullition, et expliquer la production des hydrates singuliers qu'on rencontre chez l'acide formique et l'acide butyrique, on rencontre des difficultés, tenant surtout aux phénomènes de condensation moléculaire dont ces vapeurs peuvent devenir le siége. Je dois attendre de les avoir fait disparaître pour étudier plus à fond ce sujet intéressant.

CONCLUSIONS.

Je résume, en terminant, les principales conclusions de ce travail :

1. Les dissolutions aqueuses des divers alcools étudiés obéissent dans leur distillation à la loi suivante. Si *a* et *e*

sont les volumes d'alcool et d'eau dans le liquide, *da* et *de* les volumes dans les produits de la condensation, on a

$$\frac{da}{de} = m \frac{a}{a+e}.$$

2. Le coefficient m va en croissant avec le poids moléculaire de l'alcool, qui passe, par suite, d'autant plus facilement à la distillation, qu'il a un point d'ébullition plus élevé. Cette loi se vérifie pour les alcools jusqu'au moment où l'on voit apparaître dans les produits de la distillation un alcool à composition constante ou à peu près constante dont la formation est régie par une loi différente, que nous retrouverons plus bas.

3. Les acides formique et acétique, distillés dans les mêmes conditions, obéissent à une loi différente de la précédente, et qu'on peut formuler par l'expression suivante :

$$\frac{da}{de} = m \frac{a}{e}.$$

4. Le coefficient m va encore en croissant de l'acide formique à l'acide acétique et augmente aussi au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série des acides gras.

5. La loi qui précède est soumise, pour les solutions étendues, à des perturbations résultant des condensations anormales qui se produisent facilement dans les vapeurs des acides volatils, et pour les solutions concentrées, la loi vient encore se heurter à la formation de prétendus hydrates, analogues à ceux que donnent les alcools.

6. Des deux lois posées ci-dessus, et qui donnent pour un liquide quelconque, alcoolique ou acide, la composition de la vapeur, on peut déduire les rapports $\frac{A}{E}$ des deux vapeurs mélangées, et ces rapports $\frac{A}{E}$ obéissent à deux lois analogues aux précédentes.

Pour les alcools :

$$\frac{A}{E} = p \frac{a}{a+e}.$$

Pour les acides volatils :

$$\frac{A}{E} = p \frac{a}{e}.$$

7. La valeur du coefficient p est la même pour les alcools méthylique, éthylique et propylique, la même encore, mais avec une valeur différente, pour les alcools butylique, amylique et caprylique, la même encore pour les acides formique et acétique.

8. Le seul effet du remplacement volume à volume dans une dissolution d'un corps de ces groupes par un autre corps du même groupe est donc le remplacement volume à volume aussi de la vapeur de l'un par la vapeur de l'autre. En d'autres termes, dans chacune de ces séries, la composition volumétrique du mélange de vapeurs qui s'échappe d'un liquide de composition donnée est indépendante de la nature du corps mélangé à l'eau.

9. La différence des deux valeurs de p dans les deux séries comprenant les alcools paraît devoir être rattachée à ce fait que les alcools de la première série sont solubles dans l'eau en toutes proportions, et ceux de la dernière peu ou pas solubles.

10. Du rapport $\frac{A}{E}$ on peut à son tour conclure le rapport $\frac{f}{f'}$ des tensions des deux vapeurs dans le mélange ; et, comme on connaît leur somme, on peut les calculer individuellement.

11. On constate ainsi que la vapeur d'alcool n'est jamais saturée, que sa tension augmente avec sa proportion dans le mélange chauffé, et que pour des liquides de même composition et appartenant à une même série, la tension de

la vapeur est constante; son état hygrométrique $\frac{f}{F}$ va donc en augmentant avec le poids moléculaire.

12. On constate aussi que la vapeur d'eau est toujours presque exactement saturée, et cette condition est d'autant mieux remplie qu'on a affaire à un alcool moins soluble dans l'eau.

13. De là résulte la possibilité de calculer à l'avance la température d'ébullition d'un mélange alcoolique de composition connue. Il suffit de trouver par l'une des formules données plus haut la tension de la vapeur d'eau dans le mélange qui s'en échappe à l'ébullition, et de chercher la température à laquelle cette tension est la tension maxima.

14. La température d'ébullition d'un mélange d'alcool et d'eau doit donc être toujours inférieure à la température d'ébullition de l'eau.

15. La tendance que la vapeur d'alcool possède, en vertu de la loi posée plus haut, à prédominer dans les produits de la distillation, rencontre un obstacle dans cette circonstance que la vapeur d'eau doit rester saturée. Entre ces deux conditions, exclusives l'une de l'autre, s'établit à un certain moment un état d'équilibre caractérisé par la production d'un hydrate de composition constante, bouillant à une température assez fixe, mais qui, naissant de l'antagonisme de deux propriétés physiques, n'a à aucun degré le caractère d'un composé chimique.

16. De la loi relative aux acides formique et acétique, on peut conclure qu'ils passent encore dans la vapeur en quantités équivalentes. Mais aucune des deux vapeurs qui s'échappent du mélange n'est saturée, et les incertitudes qui règnent encore sur la loi des tensions de vapeur dans ces corps et sur leurs variations de densité empêchent de pousser plus avant l'étude des phénomènes.

SUR L'ACIDE PERSULFURIQUE, NOUVEL ACIDE OXYGÉNÉ DU SOUFRE;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai obtenu un nouvel acide oxygéné du soufre, l'*acide persulfurique*, correspondant par sa composition aux acides permanganique et perchromique, et dont l'existence est conforme aux analogies tirées de l'étude comparative des sulfates, des chromates et des manganates.

2. *Formation.* — L'acide persulfurique peut être obtenu à l'état pur et anhydre, en faisant agir l'effluve électrique, à forte tension, sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, pris sous des volumes égaux et dans un état de siccité rigoureuse :



$$S^2O^4 + O^3 = S^2O^7.$$

L'acide sulfurique anhydre et l'oxygène produisent également l'acide persulfurique, dans les mêmes circonstances :



$$S^2O^6 + O = S^2O^7.$$

Au contraire, l'acide sulfurique monohydraté, soit concentré, soit étendu, ne s'unit pas à l'oxygène, non plus qu'à l'ozone, dans les mêmes conditions.

L'acide persulfurique prend encore naissance, cette fois à l'état dissous, pendant l'électrolyse des solutions moyennement concentrées d'acide sulfurique : circonstance dans laquelle il a été confondu jusqu'ici, soit avec l'eau oxygénée, soit avec la substance imaginaire que l'on avait appelée *antozone*. Je reviendrai sur ce point.

Le même corps se forme également, toujours à l'état dissous, lorsqu'on mélange avec précaution et en évitant toute élévation de température une solution d'eau oxygénée avec l'acide sulfurique soit concentré, soit étendu d'une

quantité d'eau inférieure à 1 équivalent. Mais la combinaison n'a point lieu quand l'acide sulfurique est étendu à l'avance de 2 équivalents d'eau, ou davantage. Dans tous les cas, elle demeure partielle, c'est-à-dire qu'il subsiste une portion de l'eau oxygénée.

Il est probable que l'acide persulfurique se produit aussi dans diverses autres circonstances, où l'acide sulfurique concentré se trouve en présence des peroxydes alcalins ou métalliques, ou des autres agents oxydants, à basse température.

3. *Préparation.* — On prépare l'acide persulfurique avec mon appareil à tubes concentriques (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 463). Au bout de huit à dix heures, les surfaces de l'espace annulaire sont recouvertes par des gouttelettes d'un liquide épais et adhérent. Parfois même ce liquide s'étale sur la surface du verre, en une couche mince et irisée. Le tout, exposé à une température voisine de zéro, ne tarde pas à cristalliser, tantôt en cristaux grenus et indistincts, tantôt en aiguilles transparentes, minces et flexibles, longues de plusieurs centimètres, et d'une largeur sensible, dont les unes traversent tout le tube, tandis que les autres demeurent fixées aux parois et assemblées en houppes brillantes. Tel est l'échantillon que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

L'aspect général de la substance rappelle l'acide sulfurique anhydre. Cependant ce dernier se distingue par ce qu'il est d'ordinaire opaque et formé d'aiguilles bien plus fines, moins longues et moins lamelleuses.

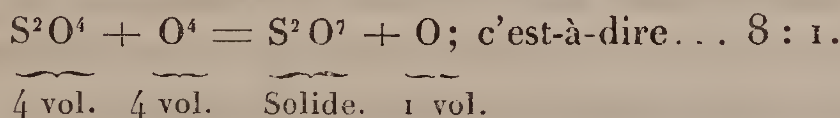
L'acide persulfurique possède une tension de vapeur considérable, et qui s'élève à plusieurs centimètres à une température de 10 degrés. Aussi se déplace-t-il aisément par sublimation spontanée dans les tubes qui le renferment.

Les belles aiguilles que je viens de décrire et que j'ai

obtenues à plusieurs reprises ne se montrent pas toujours, l'acide persulfurique conservant souvent l'état liquide ou confusément cristallin. Cependant l'analyse indique toujours la même composition, laquelle n'est pas altérée sensiblement par la présence accidentelle de quelques traces d'eau, d'acide azotique ou azotosulfurique (provenant de l'azote), enfin de composés salins (provenant de l'attaque du verre) ; traces suffisantes cependant pour empêcher ou entraver la cristallisation. Ces impuretés s'accroîtraient d'ailleurs avec l'altérabilité du verre, comme avec la proportion de l'azote, conditions contre lesquelles on doit se mettre en garde.

4. *Composition.* — La composition de l'acide persulfurique peut être établie par synthèse et par analyse.

1° *Par synthèse.* — Quand la réaction est terminée, on extrait, à l'aide de la pompe à mercure, le gaz résiduel ; on le mesure, on l'analyse, et l'on en compare le volume à celui du mélange primitif. Or le volume de ce résidu doit être égal au huitième du mélange primitif :

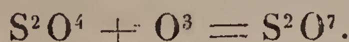


$$\underbrace{S^2O^4}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^4}_{4\ \text{vol.}} = \underbrace{S^2O^7}_{\text{Solide.}} + \underbrace{O}_{1\ \text{vol.}};\ \text{c'est-à-dire}\ldots\ 8:1.$$

Deux expériences ont donné :

Volume total.	Résidu.	Rapport.
38,5 cc	4,7 cc	8,2
82,0	10,5	7,9

Il résulte de ces chiffres que 4 volumes d'acide sulfureux se combinent avec 3 volumes d'oxygène pour former l'acide persulfurique :



$$S^2O^4 + O^3 = S^2O^7.$$

2° *Par analyse.* — L'analyse directe du produit vérifie ce résultat. En effet l'analyse du produit peut être faite en ouvrant l'une des pointes latérales du tube sur une so-

lution titrée de protochlorure d'étain. Celui-ci est aspiré aussitôt, à cause de la diminution de pression intérieure survenue pendant la combinaison des deux gaz ; il est oxydé partiellement ; sa perte de titre, estimée au moyen du permanganate de potasse pur, donne le poids de l'oxygène absorbé. On précipite ensuite l'acide sulfurique dans la liqueur, à l'état de sulfate de baryte.

Deux analyses ainsi exécutées, la première avec un échantillon magnifiquement cristallisé, la seconde avec un échantillon également cristallisé, quoique moins beau, ont fourni :

Oxygène excédant.	Acide sulfurique (SO^2).	Rapport.
8,23	83,4	10,1
10,00	94,1	9,4

Le rapport théorique, $S^2O^6 = 80 : O = 8$, est égal à 10.

J'ai même réussi à peser directement la matière contenue dans le tube qui a servi à la seconde expérience [1]; le poids total a été trouvé égal à 104,0, la somme des éléments séparés étant $10,0 + 94,1 = 104,1$.

Cette vérification démontre que l'acide persulfurique pur est formé uniquement de soufre et d'oxygène.

J'ai contrôlé ces résultats par diverses autres méthodes d'analyse que je signalerai pour mémoire, mais qui ne sont pas moins décisives, telles que :

1° L'oxydation d'une solution titrée de sulfate ferreux ; la perte de titre étant reconnue à l'aide du permanganate

---

[1] Le tube renfermant l'acide persulfurique a été rempli d'air sec, par le jeu d'une trompe; on l'a scellé, pesé, puis on a ouvert le tube et l'on en a traité le contenu par le chlorure stanneux; on a lavé, séché et pesé de nouveau le tube. La différence des deux pesées, soit 99 milligrammes, donne le poids de la matière primitive, diminué du poids de l'air que la vapeur d'acide persulfurique déplace, en raison de sa tension propre. Celle-ci ayant été mesurée sur un échantillon d'un mélange gazeux pareil, extrait préalablement du même tube avec la pompe à mercure, il a été facile de calculer le poids de l'air déplacé, lequel s'élevait à 5 milligrammes.

de potasse. On a opéré de deux manières différentes. Tantôt la solution de sulfate ferreux a été introduite directement dans les tubes à effluve, en en cassant la pointe sur cette solution, c'est-à-dire en profitant de l'aspiration produite par la faible pression qui règne dans les tubes après la combinaison. Tantôt j'ai fait d'abord pénétrer dans ceux-ci de l'acide sulfurique concentré, lequel dissout l'acide persulfurique, sans en dégager l'oxygène; puis j'ai versé le mélange acide dans une grande quantité d'eau, condition dans laquelle l'acide persulfurique subsiste pendant un certain temps, et je l'ai titré aussitôt à l'aide du sulfate ferreux. Les deux procédés ont fourni des résultats identiques.

2° L'oxydation d'une solution neutre d'iodure de potassium; on dose l'iode mis à nu, à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite. On a fait ces dosages suivant les deux artifices qui viennent d'être signalés, c'est-à-dire tantôt en faisant absorber directement la solution d'iodure par le tube; tantôt en la faisant réagir par une dissolution aqueuse d'acide sulfurique, préalablement chargé d'acide persulfurique, comme il a été dit. Les résultats ont été les mêmes.

3° L'oxydation d'une solution titrée d'acide sulfureux, la perte de titre étant reconnue au moyen d'une solution titrée d'iode. On a vérifié dans ce cas qu'il ne s'était pas formé d'acide hyposulfurique, en s'assurant que tout le soufre contenu dans les liqueurs était précipitable sous forme de sulfate de baryte. La liqueur filtrée, privée de baryte par le carbonate de soude, a été évaporée à sec, puis le résidu additionné de chlorate de potasse et chauffé au rouge. Il ne s'est pas reproduit trace de sulfate dans ces conditions : ce qui exclut la formation de l'acide hyposulfurique. J'y insiste, parce que cette formation paraît se présenter, au contraire, lorsqu'on opère l'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide persulfurique, en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique.

En résumé, tous les dosages effectués par six méthodes distinctes concordent avec la formule S^2O^7.

5. *Stabilité.* — L'acide persulfurique peut être préparé comme il a été dit, et conservé pendant plusieurs jours à une température voisine de zéro. Cependant il ne paraît pas très-stable ; au bout d'une quinzaine, il commence à donner des signes de décomposition spontanée. Sa dissolution aqueuse se détruit rapidement ; mais la présence d'un grand excès d'acide sulfurique en augmente la stabilité. Cependant sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré, quoique plus stable encore, dégage peu à peu de l'oxygène. Au bout de six semaines, elle est presque complétement détruite.

6. *Réactions.* — L'acide persulfurique chauffé sur une flamme se décompose aussitôt en oxygène et acide sulfurique anhydre.

Air. — En présence de l'air, l'acide persulfurique répand des fumées épaisses, et se change en acide sulfurique hydraté, aux dépens de la vapeur d'eau atmosphérique.

Acide sulfurique. — L'acide persulfurique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans dégager d'oxygène. Cette solution peut être ensuite étendue d'eau sans altération immédiate, comme le prouvent les dosages par le sulfate ferreux ou l'iodure de potassium. Même au bout de vingt-quatre heures, le titre d'une telle solution étendue n'a pas changé sensiblement. Cependant l'oxygène se dégage lentement de toutes ces liqueurs.

Si l'on ajoute de la mousse de platine à la dissolution sulfurique (pure ou diluée avec de l'eau), ou bien encore si on la chauffe, l'oxygène gazeux se dégage aussitôt.

L'acide persulfurique isolé change l'acide sulfureux en acide sulfurique



$$S^2O^7 + SO^2 \text{ étendu} = 3SO^3 \text{ étendu};$$

tandis que l'acide persulfurique, dissous dans une très-

grande quantité d'acide sulfurique concentré, fournit avec l'acide sulfureux une dose notable d'acide hyposulfurique (cette expérience a été faite avec les produits de l'électrolyse) :

$$S^2O^7 \text{ mêlé de } n\,SO^4H + 2\,SO^2 \text{ étendu}$$
$$= S^2O^5 \text{ étendu} + 2\,SO^3 \text{ étendu} + n\,SO^4H \text{ étendu}.$$

Eau. — Au contact de l'eau, l'acide persulfurique se dissout, en répandant des fumées épaisses et avec une vive effervescence, due au dégagement de l'oxygène. Cependant, une portion sensible de celui-ci, un quart à un cinquième environ, demeure combinée dans les premiers moments, et peut être dosée par l'iodure de potassium. Mais cet oxygène se dégage peu à peu, en fines bulles gazeuses, par suite d'une décomposition spontanée : la liqueur mousse comme du vin de Champagne, sous l'influence d'une brusque secousse. La présence d'un excès d'acide sulfurique donne une stabilité plus prolongée à l'acide persulfurique, même dans l'état de dissolution étendue, sans cependant en assurer la permanence indéfinie.

Bases. — L'eau de baryte produit des effets analogues à l'eau : une portion de l'oxygène se dégage aussitôt, avec production de sulfate de baryte insoluble ; tandis qu'une autre portion forme du *persulfate de baryte,* soluble dans l'eau. Mais ce sel se décompose rapidement, avec régénération d'oxygène et de sulfate de baryte. Cette régénération peut être observée très-nettement, en filtrant la liqueur aussitôt après la réaction de la baryte, et en y ajoutant de l'iodure de potassium acidulé par l'acide chlorhydrique, de façon à obtenir un liquide acide.

Le persulfate de baryte a pour formule probable : S^2O^7, BaO : d'après les analogies titrées des permanganates. Mais tous mes essais pour l'isoler dans l'état solide sont demeurés infructueux.

7. *Caractères.* — Les caractères principaux de l'acide persulfurique dissous sont tirés de son aptitude à se dé-

doubler en oxygène et acide sulfurique, soit avec le temps, soit par la chaleur, soit au contact du platine. J'ai indiqué plus haut comment il oxyde à froid l'iodure de potassium, le sulfate ferreux, l'acide sulfureux, le chlorure stanneux; il agit également sur le mercure.

Cependant cette action oxydante de l'acide persulfurique est moins générale et moins énergique que celle du chlore, de l'ozone et de divers autres oxydants. En effet, l'acide persulfurique n'oxyde à froid ni les solutions acides d'acide arsénieux, ni celles d'acide oxalique, ce qui le rapproche de l'eau oxygénée. Il s'en distingue d'ailleurs, parce qu'il ne forme point d'acide perchromique, et ne réduit pas le permanganate de potasse. Il peut coexister avec l'eau oxygénée, dans les dissolutions aqueuses ou sulfuriques; aussi bien qu'avec l'ozone, dans l'état anhydre ou dissous. On dira plus loin (p. 357, 358) comment ces divers corps peuvent être reconnus et même dosés dans les mélanges où ils coexistent.

8. L'existence de l'acide persulfurique donne lieu à diverses remarques essentielles au point de vue des théories chimiques; je me bornerai aujourd'hui à signaler les suivantes. Le soufre et l'oxygène forment une série de composés définis, croissant suivant les rapports équivalents :

S^2 : O (inconnu; analogue à Cu^2O);
O^2 (acide hyposulfureux);
O^3 (inconnu; analogue à Mn^2O^3);
O^4 (acide sulfureux);
O^5 (acide hyposulfurique);
O^6 (acide sulfurique);
O^7 (acide persulfurique);
O^8 (inconnu; analogue à l'acide osmique Os^2O^8).

Cette série exprime tous les types possibles des combinaisons simples que l'oxygène contracte avec les métalloïdes ou avec les métaux. Le soufre, le chlore, l'azote en réalisent chacun cinq termes; la limite extrême représentant, dans

la plupart des cas connus, les acides qui renferment 7 équivalents d'oxygène, tels que les acides perchlorique, periodique, permanganique, perchromique, heptaruthénique (de MM. Deville et Debray), enfin persulfurique. Ces acides suroxygénés, dont la composition est pareille, offrent une remarquable analogie de propriétés physiques et chimiques, analogie qui peut aller jusqu'à l'isomorphisme. Ils constituent un véritable type moléculaire, pour employer l'heureuse expression proposée par M. Dumas, il y a quarante ans. Dans ce type, RO^7, 7 équivalents d'oxygène sont associés aux éléments les plus divers.

Mais il est digne de remarque que les propriétés du type dérivent de l'oxygène et non du corps antagoniste; elles résident dans l'association elle-même, et non dans chacun des éléments qui le constituent envisagés isolément, contrairement à ce que prétend la théorie de l'atomicité fixe des éléments.

En effet, rien n'est plus dissemblable que le soufre, le chlore et le manganèse libres. Leurs premiers termes d'oxydation :

Acide hyposulfureux et oxyde manganeux, S^2O^2, Mn^2O^2;
Acide chloreux et oxydes manganique et chromique,
ClO^3, Cr^2O^3, Mn^2O^3;
Acides sulfureux, hypochlorique et bioxyde de manganèse,
S^2O^4, ClO^4, Mn^2O^4;
Acides hyposulfurique et chlorique, S^2O^5 et ClO^5,

n'offrent aucune analogie. Celle-ci existe dès le début entre le chrome et le manganèse, elle s'étend à un terme de plus, lorsqu'on arrive aux acides manganique, chromique et sulfurique, Mn^2O^6, Cr^2O^6, S^2O^6. Mais elle devient surtout compréhensive dans les composés de la formule RO^7. Les propriétés communes à ce type moléculaire ne résultent donc point de celles des éléments isolés, car autrement elles devraient exister dans toute la série; mais

elles se développent seulement dans l'acte de leur groupement : conformément aux théories que nous n'avons cessé de soutenir et qui suffisent à l'interprétation et à la prévision de tous les phénomènes, comme elles ont suffi à la découverte de toutes les lois fondamentales de la Chimie moderne.

SUR LA FORMATION DE L'EAU OXYGÉNÉE, DE L'OZONE ET DE L'ACIDE PERSULFURIQUE PENDANT L'ÉLECTROLYSE;

Par M. BERTHELOT.

---

1. Faraday remarqua le premier que la décomposition électrolytique de l'acide sulfurique étendu fournit un volume d'oxygène inférieur à la moitié de celui de l'hydrogène, dégagé simultanément : il attribua ce phénomène à une formation d'eau oxygénée, sans s'y arrêter autrement (*Trans. philos.* pour 1834, p. 91). Depuis lors, l'emploi du voltamètre comme instrument de mesure a conduit beaucoup de physiciens à faire la même observation. Elle prit un intérêt spécial lorsque la production de l'ozone pendant l'électrolyse eut été constatée, et l'on a même cherché à établir une relation entre les deux phénomènes.

2. Tantôt l'ozone et l'eau oxygénée ont été regardés comme deux peroxydes d'hydrogène : opinion que les expériences de MM. de Marignac et de la Rive, Fremy et E. Becquerel, sur la nature véritable de l'ozone, n'ont pas permis de maintenir.

3. Tantôt on attribua la prétendue formation de l'eau oxygénée par électrolyse à la réaction de l'ozone sur l'eau : supposition que l'expérimentation directe, faite avec ces deux derniers corps, ne confirme point.

La moindre trace d'eau oxygénée peut être constatée d'une manière spécifique par les trois réactions suivantes :

1° la décomposition du permanganate de potasse (réaction de M. Brodie); 2° la production de l'acide perchromique (réaction de Barreswill); 3° la précipitation du bioxyde de calcium sous forme de cristaux soyeux, par l'eau de chaux, la liqueur étant maintenue alcaline pendant toute la durée de l'essai, réaction dont j'ai constaté l'extrême sensibilité.

Or j'ai vérifié que l'oxygène sec renfermant 2 centièmes d'ozone (produit par l'effluve) peut être laissé en contact avec quelques gouttes d'eau pure, ou d'eau acidulée par l'acide sulfurique, soit pendant peu de minutes, soit pendant cinq jours; soit même dans le tube à effluve, sous l'influence de fortes tensions électriques, pendant quelques heures, sans fournir à aucun moment la moindre trace d'eau oxygénée : résultat négatif conforme d'ailleurs aux observations antérieures. Il ne doit pas être attribué à une destruction immédiate de l'eau oxygénée par l'ozone, attendu que les deux corps peuvent coexister pendant plusieurs heures.

4. Tantôt enfin on a invoqué un dédoublement hypothétique de l'oxygène ordinaire en ozone (oxygène négatif) et antozone (oxygène positif): ce dernier ayant, disait-on, la propriété de s'unir aussitôt avec l'eau pour constituer le bioxyde d'hydrogène. Les rapports volumétriques entre l'oxygène ordinaire et l'ozone sont peu conformes à cette hypothèse, d'après laquelle l'ozone et l'antozone devraient avoir chacun une densité moitié moindre que celle de l'oxygène produit par leur combinaison : en réalité, d'après M. Soret, l'ozone possède une densité triple de celle-là.

M. C. Hoffmann a montré, d'ailleurs, que la proportion de l'oxygène actif contenu dans l'ozone d'électrolyse (estimée à l'aide de l'iodure de potassium) constitue seulement une faible fraction, telle que la dixième ou la vingtième partie de l'oxygène actif contenu dans la matière oxydante dissoute au sein de l'acide sulfurique, et qu'il re-

gardait, avec ses prédécesseurs, comme identique à l'eau oxygénée (*Pogg. Ann.*, CXXXII, p. 607; 1867).

Il n'existe donc pas, entre l'oxygène contenu dans les deux substances, le rapport d'égalité que la théorie précédente supposerait entre l'ozone et l'antozone. J'ai fait à cet égard quelques expériences nouvelles, dont voici le résumé.

20 centimètres cubes d'acide sulfurique (densité = 1,4) ont été placés dans un vase poreux, refroidi à l'intérieur par de l'eau circulant dans un petit serpentin. Dans ce vase plongeait l'électrode positive, formée par un tube de verre que terminait un fil de platine soudé dans son épaisseur. L'électrode négative, de forme semblable, plongeait dans un vase extérieur, rempli avec le même liquide, et également refroidi par un serpentin de verre au sein duquel circulait un courant d'eau. Au bout d'un jour, j'ai trouvé l'oxygène total dégagé au pôle positif égal à 910 centimètres cubes, soit 1250 milligrammes, lequel renfermait $2^{mgr},2$ d'oxygène actif sur l'iodure de potassium (c'est-à-dire $6^{mgr},6$ d'ozone). Le pouvoir oxydant de la liqueur acide qui entourait ce pôle, estimé à l'aide du même réactif, représentait 44 milligrammes d'oxygène actif, soit vingt fois plus.

Dans un autre essai, l'oxygène dégagé total pesait 1400 milligrammes; il renfermait, sous forme d'ozone, $0^{mgr},9$ d'oxygène actif, et la liqueur équivalait à 62 milligrammes d'oxygène actif.

On voit que les rapports entre ces trois quantités : oxygène total, ozone, oxygène constituant un composé oxydant dissous autour du pôle positif, varient d'un essai à l'autre; comme il convient pour des produits accessoires formés par réaction secondaire.

5. Rappelons encore les recherches précises et bien faites de M. Meidinger (*Ann. der Ch. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 57, 1853). Ce savant a établi que le rap-

port entre l'oxygène et l'hydrogène, pendant l'électrolyse d'une solution sulfurique, peut diminuer, dans des conditions qu'il définit, jusqu'aux $\frac{2}{3}$ de sa valeur théorique; le minimum observé répondant à la densité 1,4 de l'acide. M. Meidinger interprétait aussi ses résultats par la formation de l'eau oxygénée.

Voici des observations analogues, avec quelques détails nouveaux. Au début de l'électrolyse, en dix minutes : $H = 12^{cc},2$; $O = 3^{cc},6$, au lieu de 6,1. Après une heure, mêmes rapports. D'après le volume total des gaz recueillis, il y avait une perte de 21 milligrammes sur l'oxygène libre : je les ai retrouvés exactement, en dosant la matière oxydante dans la liqueur placée au pôle positif. Cependant le rapport normal des deux gaz tend à se rétablir peu à peu. Au bout de quelques heures, j'ai trouvé le rapport 9,7:4,4. Un peu plus tard, l'oxygène surpassait la valeur théorique; car le rapport a atteint 8,5 : 4,8 et même 13,8 : 9. Ces faits s'expliquent, attendu que la liqueur extraite du vase poreux et placée dans un flacon dégageait spontanément de l'oxygène.

6. Quelle est la nature de la substance oxydante qui se forme ainsi pendant l'électrolyse? Il est facile de constater que ce n'est pas de l'eau oxygénée, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour. En effet, elle ne réduit pas le permanganate de potasse, dans la plupart des cas; ou bien cette réduction, dans les cas exceptionnels où on l'observe (*voir* plus loin), détruit à peine quelques centièmes sur la masse totale de la matière oxydante susceptible d'oxyder sur le sulfate ferreux. Celle-ci ne forme en général ni acide perchromique, ni hydrate de bioxyde de calcium caractéristiques. Enfin elle se détruit beaucoup plus vite que l'eau oxygénée. Elle a disparu en six semaines dans mes essais; tandis qu'une expérience simultanée a constaté seulement une perte de 10 centièmes sur l'eau oxygénée (acidulée).

La substance oxydante n'est pas non plus de l'ozone en simple dissolution ; car elle n'oxyde pas l'acide arsénieux. En outre, la liqueur, agitée avec 50 fois son volume d'air, ne cède à celui-ci aucun gaz ou corps volatil capable d'agir sur l'iodure de potassium.

Réciproquement, l'acide sulfurique, au même degré de concentration, n'acquiert pas de propriétés oxydantes, lorsqu'on y dirige un courant prolongé d'oxygène pur ; ou d'oxygène renfermant 2 centièmes d'ozone ; ou bien encore lorsqu'on fait réagir l'oxygène sur l'acide, avec le concours de l'effluve.

J'ajouterai que la matière oxydante ne se forme guère que dans l'électrolyse des solutions sulfuriques. Avec une solution renfermant 66 centièmes d'acide phosphorique (PO^8H^3), l'électrolyse développe beaucoup d'ozone ; mais la liqueur, au pôle positif, n'a acquis qu'un pouvoir oxydant presque insensible (20 fois moindre qu'avec l'acide sulfurique). Avec les solutions concentrées de potasse ou de baryte, il se forme de l'ozone dans les gaz ; mais aucune matière oxydante n'a pris naissance dans les liqueurs. L'acide sulfurique est donc indispensable ([1]).

Cette circonstance, jointe à la similitude des réactions, tant positives (oxydation du sulfate ferreux, du chlorure stanneux, de l'acide sulfureux, de l'iodure de potassium, du mercure métallique ; décomposition par le platine, par la chaleur, ou par le temps seul) que négatives (absence d'action sur le permanganate, sur l'eau de chaux, sur l'acide chromique, sur l'acide arsénieux), etc., me paraît établir l'identité de la matière oxydante formée par électrolyse avec l'acide persulfurique.

([1]) Il en est de même pour la formation de l'acide persulfurique au moyen de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique cristallisé, PO^8H^3, auquel on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée, n'en modifie ni le titre ni les propriétés. L'acide acétique pur n'est pas plus efficace.

7. Voici quelques nouveaux détails sur sa production par électrolyse. La dose obtenue n'a jamais dépassé 5 milligrammes d'oxygène actif (3 $\frac{1}{2}$ volumes gazeux) pour 1 centimètre cube de liqueur, c'est-à-dire 55 milligrammes de S^2O^7, soit $\frac{1}{12}$ en poids ou en équivalent de l'acide sulfurique qui le dissout : il est même difficile d'atteindre cette limite.

Entre autres causes qui la restreignent, on peut citer : 1° l'action de l'électrode de platine, métal au contact duquel l'oxygène se dégage nécessairement ; cette action est accrue, si l'on emploie une lame au lieu d'un fil ; 2° la décomposition spontanée de l'acide persulfurique, laquelle s'opère peu à peu et s'accomplit en quelques semaines.

Ce corps n'a donc point de tension finie de dissociation, c'est-à-dire qu'il est *formé avec absorption de chaleur*, à partir de l'oxygène et de l'acide sulfurique.

Je n'ai pas réussi à obtenir des liqueurs plus riches, soit en opérant l'électrolyse dans un mélange réfrigérant, soit en employant des acides plus concentrés, tels que $SO^4H, 2HO$; SO^4H, HO ; $SO^4H, \frac{1}{2}HO$. Seulement, avec les deux derniers acides, j'ai observé, en même temps que l'acide persulfurique et l'ozone, la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée. Elle renfermait environ un dixième de l'oxygène actif contenu dans l'acide persulfurique formé simultanément lorsque j'ai opéré avec SO^4H, OH ; et un vingtième, lorsque j'ai opéré avec $SO^4H, \frac{1}{2}HO$. Cette eau oxygénée a été reconnue par ses trois caractères (permanganate, acide perchromique, bioxyde de calcium), et dosée par l'action directe du premier réactif.

On voit par là que les trois corps : ozone, eau oxygénée, acide persulfurique, peuvent se former à la fois dans l'électrolyse. Mais la dose en est faible et la proportion relative, variable : phénomènes qui caractérisent les actions secondaires.

J'ai cherché encore si la formation de l'ozone par électro-

lyse avait lieu, dès que la force électromotrice de la pile est suffisante pour produire la décomposition de l'eau. On l'observe, en effet, avec 3 Daniell, et même avec 2; autant du moins qu'on peut en juger sur le faible volume des gaz dégagés dans ce dernier cas. Mais on ne l'observe qu'à la condition d'employer des éléments à grande surface et à très-faible résistance intérieure, par exemple à diaphragmes membraneux. Dès que la résistance augmente, l'ozone disparaît. Avec de grandes résistances, il faut jusqu'à 5 et 6 Daniell pour le manifester.

L'acide persulfurique, l'eau oxygénée, l'ozone, aussi bien que les composés spéciaux qui résultent de leur action sur le platine, jouent un rôle important dans les phénomènes qui déterminent la *polarisation* des électrodes et qui font varier la force électromotrice; celle-ci étant consommée, non-seulement pour effectuer la décomposition de l'eau, mais aussi pour engendrer les produits secondaires formés avec absorption de chaleur.

8. A ce point de vue, il convient de signaler la relation des transformations accomplies avec perte d'énergie graduelle, qui existe entre l'ozone, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique et l'oxygène ordinaire.

1° L'*ozone* peut être *changé en eau oxygénée :* sinon par réaction directe, ainsi qu'il a été dit plus haut, du moins par l'intermédiaire de l'éther. Cette réaction est connue depuis longtemps, et je l'ai vérifiée avec de l'ozone sec et de l'éther absolument anhydre. Il se forme ainsi un composé spécial, l'*éther ozoné*, qu'il suffit d'agiter avec de l'eau pour le changer en eau oxygénée. Ces deux réactions sont directes : leur résultat total est un dégagement de chaleur, soit $+ 3^{Cal},7$ pour HO^2 formée.

2° L'*eau oxygénée* peut être *changée en acide persulfurique* par l'acide sulfurique concentré, en évitant toute élévation de température. Le caractère immédiat de la réaction ne permet pas de douter qu'elle ne soit exothermique.

Ajoutons cette circonstance qu'elle a lieu avec l'hydrate SO^4H,HO, et non avec l'hydrate $SO^4H, 2HO$; ce qui porte à croire que la chaleur dégagée est moindre que celle qui répond au changement du premier hydrate dans le second, c'est-à-dire moindre que $1^{Cal}, 5$; mais la mesure directe n'a pas encore été faite.

3° L'*acide persulfurique* à son tour *dégage* peu à peu et à froid la totalité de son *oxygène* à l'état ordinaire, sans offrir aucune tension finie de dissociation : caractère propre aux réactions accomplies avec dégagement de chaleur.

Il y a donc perte d'énergies successives en passant de l'ozone à l'eau oxygénée, de l'eau oxygénée à l'acide persulfurique, enfin de l'acide persulfurique à l'oxygène ordinaire. La somme des énergies perdues dans la série des transformations directes est représentée par les $14^{Cal},8$ absorbées dans la production inverse de l'ozone au moyen de l'oxygène ordinaire, production qui exige le concours d'une énergie chimique ou électrique.

SUR LA STABILITÉ DE L'OZONE;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai fait quelques essais pour définir la stabilité de l'ozone, substance dont on connaît la prompte altération. J'opérais avec des flacons de verre de 260 centimètres cubes environ, remplis d'oxygène ozoné par l'effluve, et maintenus à une température voisine de 12 degrés.

	Ozone.	
Le titre initial était........................	2,2	centièmes
Après vingt-quatre heures il était réduit à...	2,1	»
Après cinq jours, »	1,2	»
Après quatorze jours, »	0,4	»

Après cinquante et un jours, une trace à peine sensible.

Après soixante jours, il ne subsistait aucune trace d'ozone sensible à l'odorat ou à l'iodure de potassium.

Cette expérience a été répétée à trois époques différentes, et sur des échantillons distincts, pendant l'année 1877-1878. Les résultats ont été pareils, sauf de petites différences dans le temps nécessaire pour la destruction totale de l'ozone (1).

La vitesse de la destruction de l'ozone est d'autant plus grande que le gaz est plus riche; ce qui explique la difficulté de dépasser certaines limites. Elle croît également avec la température.

2. Il résulte de ces observations que *l'ozone n'a point de tension finie de dissociation;* ce qui concorde avec sa formation endothermique. Il contraste par là avec les polymères formés avec dégagement de chaleur, et dont M. Troost a si bien étudié les tensions de dissociation.

3. Les essais ci-dessus ont été faits avec l'ozone sec; mais, dans des essais parallèles, la présence de l'eau pure n'en a pas accéléré la destruction, au moins pendant les deux premières semaines.

Il en est autrement si l'eau renferme quelque dose d'alcali. Il suffit d'agiter 10 centimètres cubes d'une solution renfermant 2 centièmes de potasse dans un flacon de 260 centimètres cubes renfermant de l'oxygène à 8 centièmes d'ozone, pour que les $\frac{6}{7}$ de l'ozone aient disparu au bout de quelques minutes.

4. On a souvent comparé l'ozone à un gaz dont les particules seraient chargées d'électricité négative. Mes essais sur l'influence équivalente des deux électricités dans sa formation (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série,

---

(1) Le titrage était fait au moyen de l'acide arsénieux.

t. XII, p. 447) ne sont pas favorables à cette hypothèse. Je citerai encore l'expérience suivante :

J'ai rempli d'ozone sec, simultanément, deux flacons de même capacité : l'un en verre, qui a été placé sur un support isolant ; l'autre en platine, garni intérieurement de feuilles repliées du même métal, et plongé dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, le titre de l'ozone contenu dans le flacon de verre isolé avait baissé suivant le rapport de 13 à 12 ; dans le flacon de platine, de 14 à 13. Il ne s'était donc rien produit qui pût rappeler la décharge d'une matière chargée d'électricité au sens ordinaire.



NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE ET SUR L'ACIDE PERSULFURIQUE ;

Par M. BERTHELOT.

---

1. L'acide persulfurique se formant dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'oxygène, il était naturel de penser que le même composé pourrait être obtenu directement au moyen de l'acide sulfurique anhydre :

$$S^2O^6 + O = S^2O^7.$$

C'est, en effet, ce que l'expérience a vérifié. Ayant introduit dans un tube à effluve un poids connu, 277 milligrammes, d'acide sulfurique anhydre (contenu dans une ampoule scellée), j'ai fermé le tube, je l'ai rempli d'oxygène sec (60 centimètres cubes environ), et j'ai fait agir l'effluve, à forte tension, pendant huit heures. On a ensuite chauffé avec précaution le bas du tube, pour disséminer quelques petites masses opaques d'acide sulfurique anhydre inaltéré ; puis on a fait agir de nouveau l'effluve, pendant quelques heures. Au bout de ce temps l'acide sulfurique

avait disparu, et il se trouvait remplacé par une substance offrant l'aspect de l'acide persulfurique.

Le volume du gaz disparu surpassait un peu 20 centimètres cubes, à 12 degrés. La matière obtenue offrait réellement la composition de l'acide persulfurique; car elle a cédé à une solution titrée de sulfate ferreux un poids d'oxygène égal à $26^{mgr},2$; soit 9,5 centièmes par rapport au poids de l'acide sulfurique employé : la théorie exige 10,0.

Ces deux nombres sont aussi rapprochés qu'on pouvait l'espérer; la moindre trace, soit d'humidité dans l'acide ou dans le gaz, soit d'alcali cédé par le verre, suffirait à expliquer la légère différence qui existe entre eux.

2. Il m'a paru utile de vérifier s'il ne s'exerçait aucune réaction entre l'acide sulfurique anhydre et l'oxygène secs, mis en présence dans un tube tout pareil et abandonnés pendant une dizaine de jours, sans avoir éprouvé l'action de l'effluve. Or 364 milligrammes d'acide n'ont pas fixé, dans ces conditions, une proportion d'oxygène égale à $\frac{1}{12}$ de milligramme : résultat négatif qui sert à la fois de contrôle à la réaction elle-même et au procédé de dosage de l'oxygène fixé sur l'acide sulfurique.

3. L'acide persulfurique, une fois préparé, ne semble pas jouir d'une stabilité indéfinie, du moins lorsqu'on suspend l'action de l'effluve. En effet, les belles aiguilles cristallisées que l'on a obtenues d'abord commencent, au bout de quelques jours, à se désagréger et à se réduire en une sorte de neige très-atténuée, qui semble être soit de l'acide sulfurique anhydre, soit plutôt une combinaison des deux acides sulfurique et persulfurique. Cette désagrégation augmente peu à peu. Au bout d'un mois, vers 8 à 10 degrés, elle s'est étendue à peu près à la moitié de la matière. La même substance se produit au début, lorsqu'on fait agir l'effluve sur l'acide sulfurique anhydre en présence de l'oxygène : circonstance qui me porte à la regarder comme un composé intermédiaire.

Il paraît donc que l'acide persulfurique, aussi bien que l'ozone et l'eau oxygénée, se détruit peu à peu de lui-même, lorsque l'énergie étrangère sous l'influence de laquelle il a pris naissance vient à cesser d'agir, c'est-à-dire de communiquer à la matière un état spécial et un genre de mouvements ou de vibrations particulier.

4. La formation de l'acide persulfurique, soit au moyen de l'acide sulfureux, soit au moyen de l'acide sulfurique anhydre, exige la présence d'un excès notable d'oxygène. Emploie-t-on seulement les quantités relatives indiquées par les équivalents, la réaction se fait mal et demeure incomplète. Cette circonstance s'explique, si l'on remarque que l'effluve exerce une double action : elle décompose, et elle combine ; c'est ainsi qu'elle peut, soit décomposer partiellement l'acide sulfureux en soufre et oxygène (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. X, p. 72), soit combiner ce même acide sulfureux avec l'oxygène pour former l'acide persulfurique.

5. En général, les composés binaires soumis à l'action de l'effluve ne se résolvent pas d'ordinaire en leurs éléments, par un dédoublement pur et simple ; mais une partie se décompose, tandis que l'autre partie forme au contraire des combinaisons plus compliquées. Ainsi l'hydrogène sulfuré produit à la fois du soufre, de l'hydrogène et du polysulfure d'hydrogène ; l'hydrogène phosphoré gazeux produit de l'hydrogène libre et du sous-phosphure solide ; l'oxyde de carbone produit l'acide carbonique et du sous-oxyde solides ; le formène produit de l'hydrogène, de l'acétylène et des carbures résineux, etc., etc.

Ces phénomènes d'équilibre entre la décomposition pure et simple et la formation des combinaisons complexes et condensées ne se présentent pas seulement dans l'étude des réactions provoquées par l'acte de l'électrisation, mais on les observe aussi dans l'étude des réactions provoquées par l'acte de l'échauffement. C'est précisément en m'ap-

puyant sur des relations du même ordre que j'ai réussi à effectuer la synthèse pyrogénée des carbures d'hydrogène [1]. Il est également probable qu'il se développe des équilibres analogues dans les effets chimiques produits par l'acte de l'illumination : ces effets étant caractérisés au sein des tissus végétaux, par une double tendance, d'une part, à la décomposition de l'acide carbonique avec mise en liberté d'oxygène et formation de combinaisons condensées ; et, d'autre part, à la régénération de ce même acide carbonique aux dépens de l'oxygène libre et des principes organiques.

Les équilibres qui accompagnent de telles synthèses électriques, pyrogénées, photogéniques, offrent un même caractère général : elles expriment la résultante de deux énergies opposées l'une à l'autre, savoir l'énergie chimique, qui tend à réaliser entre les corps abandonnés à eux-mêmes les réactions (combinaisons, condensations, ou parfois décompositions) capables de dégager la plus grande quantité possible de chaleur ; et, par opposition, l'énergie calorifique, lumineuse ou électrique, qui tend à provoquer et à effectuer les réactions contraires, celles-ci étant accomplies d'ordinaire avec absorption de chaleur (décomposition de l'acide carbonique, formation de l'ozone, de l'acide persulfurique, etc.). Parfois les effets se compliquent et se superposent ; comme il arrive lorsque l'acétylène, engendré d'abord aux dépens du formène avec absorption de chaleur, se transforme ensuite en benzine et en autres carbures condensés avec dégagement de chaleur. Quoi qu'il en soit, si l'énergie favorable à la production des nouvelles combinaisons ainsi produites vient à cesser de s'exercer, les conditions d'équilibre qui en avaient déterminé et entretenu la formation cessent en même temps d'être réalisées, et il arrive souvent que les nouveaux composés se détruisent peu à peu et d'une manière illimitée.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, XII, p. 5, 54 ; XVI, 143, etc.

SUR L'INCOMPATIBILITÉ ENTRE L'ACIDE AZOTEUX, L'OZONE ET L'OXYGÈNE HUMIDE;

PAR M. BERTHELOT.

1. On a quelquefois admis dans l'atmosphère la présence simultanée de l'ozone et de l'acide azoteux, mais sans se préoccuper de savoir si ces deux corps sont compatibles. Or, j'ai vérifié que l'ozone oxyde instantanément l'acide azoteux, dans une atmosphère humide. On peut même à la rigueur doser l'ozone au moyen d'un azotite fraîchement dissous, pourvu qu'on rende acide à l'avance la liqueur et que l'action de l'air ne soit pas prolongée au delà de quelques minutes. On agite le gaz ozoné avec la solution d'azotite acidulée un instant auparavant, puis on titre aussitôt celle-ci par le permanganate de potasse. L'ozone cède ainsi à l'acide azoteux à peu près la même dose d'oxygène qu'à l'acide arsénieux. Si l'azotite est alcalin, l'ozone est également détruit au bout de quelques instants; mais il ne peut être dosé, la majeure partie se changeant en oxygène libre sous l'influence de la potasse, sans se fixer sur l'azotite; 28 centièmes seulement de l'ozone total ont exercé une influence oxydante sur l'azotite, dans les essais que j'ai faits à cet égard.

2. Ces essais sont délicats, parce que l'azotite alcalin, surtout lorsqu'on le rend acide par l'acide sulfurique, absorbe aussi l'oxygène ordinaire, quoique beaucoup plus lentement que l'ozone. Voici quelques chiffres à cet égard. On a préparé une dissolution étendue d'azotite de potasse :

5 centimètres cubes étaient capables d'absorber $0^{mg},62$ d'oxygène; on les a introduits dans un flacon d'un litre rempli d'air, on a acidulé avec l'acide sulfurique étendu, et agité vivement. Après quelques minutes, l'oxygène absorbé était 0,09 et 0,14 dans deux essais.

Au bout de trois heures : 0,595 ; au bout d'un jour de vive agitation, tout était oxydé. Dans un autre essai, l'agitation étant faible, après vingt-quatre heures l'absorption n'était que 0,50. Si elle n'était pas complète, c'est sans doute parce que l'oxygène de l'atmosphère supérieure ne se redissolvait que peu à peu dans le liquide.

3. Quoi qu'il en soit, on voit que l'acide azoteux est oxydé lentement par l'air humide, et dès lors il ne saurait guère subsister dans l'atmosphère, en dehors de la période des pluies d'orage.

Durant cette période même, il n'est pas compatible avec l'ozone ainsi qu'il vient d'être dit, ce dernier changeant aussitôt l'acide azoteux en acide azotique.

4. Dans une atmosphère sèche, l'oxygène et l'ozone ne sont pas davantage compatibles avec le gaz azoteux, qu'ils changent aussitôt en gaz hypoazotique; mais ce dernier subsiste parfaitement et indéfiniment, soit en présence de l'oxygène, soit en présence de l'ozone sec.

Au contraire, si l'on ajoute de l'eau, et s'il y a un excès d'oxygène, tout l'acide hypoazotique se change en acide azotique : rapidement avec l'ozone, lentement avec l'oxygène ordinaire. Mais si l'acide hypoazotique domine, en présence de l'eau, l'ozone ne tarde pas à disparaître, quoique non instantanément.

L'ozone et le gaz hypoazotique, aussi bien que l'acide azoteux, sont donc incompatibles à la longue dans un air humide.

SUR LES HYDRATES DÉFINIS FORMÉS PAR LES HYDRACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les phénomènes thermiques qui se passent pendant la réaction successive de l'eau sur les hydracides, joints à l'étude des tensions des hydracides anhydres dans leurs dissolutions, m'ont conduit à admettre l'existence de cer-

taines combinaisons définies entre l'eau et l'hydracide. C'est par l'existence et les propriétés de ces combinaisons que j'ai expliqué les réactions inverses que développent les hydracides, suivant le degré de leur concentration : par exemple, la précipitation des sulfures métalliques par l'hydrogène sulfuré dans les chlorures dissous, et la redissolution inverse des mêmes sulfures par l'acide chlorhydrique concentré ;

Les déplacements réciproques de l'acide cyanhydrique dans le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré, et de l'acide chlorhydrique par l'acide cyanhydrique dans le cyanure de mercure étendu ;

Ou bien encore la transformation de l'iode en acide iodhydrique par les dissolutions d'acide sulfhydrique et sulfureux, et la décomposition inverse de ce même hydracide par le soufre ou par l'acide sulfurique concentré (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 488, 500, 198 ; t. V, p. 456 ; 4e série, t. XXX, p. 494).

Voici quelques observations nouvelles, propres à mettre en évidence, par des preuves directes, l'existence de plusieurs de ces hydrates.

2. En saturant l'eau de gaz bromhydrique, à une température voisine de zéro, j'ai obtenu un liquide dont la composition était très-voisine de $HBr + 2H^2O^2$: soit $2,045 H^2O^2$; $2,061$; $2,090 H^2O^2$, dans trois expériences. J'ai pensé que le composé défini pourrait être préparé sous forme cristallisée, en faisant intervenir le refroidissement. En effet, le liquide précédent, placé dans un mélange réfrigérant et traversé par un courant de gaz bromhydrique, n'absorbe plus que de faibles quantités de ce dernier ; mais il ne tarde pas à se transformer en une masse blanche cristallisée. L'analyse de cette matière a donné :

		Théorie.
HBr..................	68,9	69,3
HO....................	31,1	30,7

Cet hydrate fond à — 11°.

3. Un composé analogue a été déjà obtenu avec l'acide chlorhydrique. En effet, j'avais observé que la dissolution de l'hydracide dans l'eau se rapproche de plus en plus de la composition $HCl + 2H^2O^2$, soit 2,17 et 2,26 H^2O^2 à — 12°. MM. Is. Pierre et Puchot ont réussi à préparer cet hydrate défini, $HCl + 2H^2O^2$ à l'état de cristaux, fusibles à — 18° (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 46; 1876). J'ai fait récemment une nouvelle étude de cet hydrate, et j'en ai mesuré la chaleur de fusion. L'expérience n'est pas très-difficile, le corps pouvant demeurer à l'état de surfusion jusque vers — 22° et au delà. Il suffit dès lors de dissoudre dans une grande quantité d'eau l'hydrate chlorhydrique, pris, d'une part à l'état de cristaux, d'autre part à l'état liquide, à une même température, telle que — 18°,5. La différence entre les deux quantités de chaleur dégagées fournit la chaleur de fusion. Je l'ai trouvée égale à — 2^{Cal},47 pour $HCl + 2H^2O^2$ (71^{gr},5).

4. Ce nombre donne lieu à quelques remarques. Il diffère à peine de la chaleur de fusion de l'eau que le corps renferme, rapportée à la même température, soit — 2,54 (chaleur de fusion à zéro, diminuée, en valeur absolue, du produit de l'intervalle des températures par la différence entre les chaleurs spécifiques de l'eau liquide et de l'eau solide).

Il résulte de là que la formation de l'hydrate solide au moyen de l'eau solide dégage la même quantité de chaleur que la formation du même hydrate liquide au moyen de l'eau liquide.

Une telle relation rappelle celle qui existe entre la chaleur de fusion de l'eau et celle du phosphate de soude hydraté, laquelle surpasse seulement la première d'un douzième à + 30°, d'après un calcul fondé sur les nombres de Person. Un calcul analogue montre même que la chaleur de fusion du chlorure de calcium, $CaCl + 6HO$, à 28°,5, soit — 4,46 (Person), est surpassée en valeur

absolue par celle de l'eau que renferme le sel, soit — 5,06 à la même température. De même j'ai trouvé la chaleur de fusion du chromate de soude : $CrO^4Na, 10HO$ égale à + 8,16, c'est-à-dire à peine supérieure à la chaleur de fusion de l'eau que renferme le sel. Ce sont là des relations dignes d'intérêt, mais qu'il ne faudrait pas trop généraliser.

5. J'avais espéré pouvoir déterminer la chaleur spécifique de l'hydrate liquide, $HCl + 2H^2O^2$, entre — 18° et + 12° : les nombres que j'ai obtenus conduiraient à une chaleur spécifique très-voisine de l'unité (sous l'unité de poids). Mais cette valeur représente seulement une chaleur spécifique apparente, c'est-à-dire compliquée d'un phénomène de dissociation ; une partie du gaz combiné se dégage entre — 18° et + 12°, et la chaleur absorbée dans cette décomposition est nécessairement comprise dans l'évaluation précédente.

6. La chaleur de formation de l'hydrate cristallisé peut être évaluée à l'aide des résultats précédents, combinés avec mes anciennes expériences. En effet, ces expériences [1] conduisent à exprimer la chaleur dégagée par la formation de l'hydrate liquide vers 15 degrés, soit :

$HCl + 2H^2O^2$ dégage... + 17,43 — 5,81 = + 11,62.

Pour l'évaluer à — 18 degrés, il faudrait connaître la chaleur spécifique de cet hydrate, ce qui n'a pu être fait. Si l'on admet, comme première approximation, qu'elle est égale à la somme de celles des composants, il suffira d'ajouter au nombre ci-dessus la chaleur de fusion ; ce qui donne, pour la formation de l'hydrate cristallisé :

$HCl + 2H^2O^2$ dégage... + 14,1.

7. J'ai cherché également à déterminer la cristallisation de l'hydrate d'acide iodhydrique. Celui-ci, dans l'état liquide, ne présente pas la même composition que ses con-

---

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 473.

génères; car il converge seulement, d'après mes essais, vers la formule $HI + 3H^2O^2$ (trouvé 2,95; 3,00H^2O^2). Refroidi jusqu'à — 36°, il n'a pas cristallisé. Cependant l'existence d'un tel hydrate défini est rendue probable par cette circonstance que la proportion d'hydracide dissous ne change que très-peu et à la façon d'une dissolution gazeuse proprement dite, lorsqu'on abaisse la température de saturation. En tout cas, la formation de cet hydrate liquide dégage $+ 15^{Cal},6$.

8. En résumé, voici la liste des hydrates d'acide les plus simples, tels qu'on peut les connaître :

1° $HCl + H^2O^2$ répondrait à $S^2O^8H^2 + H^2O^2$ cristallisé et peut-être aussi à un sous-hydrate $KHO^2 + H^2O^2$; mais il n'a pas été isolé.

2° $HCl + 2H^2O^2$, liquide et cristallisé. Sa formation dégage : dans l'état liquide, $+ 11^{Cal},6$; dans l'état solide, environ + 14,1.

$HBr + 2H^2O^2$, liquide et cristallisé. Sa formation dégage, dans l'état liquide : + 14,2.

Un tel hydrate paraît jouer un rôle essentiel dans la décomposition des sulfures de cuivre et de mercure, sulfures qui ne sont attaqués que par l'acide chlorhydrique au maximum de concentration. Il correspond avec l'hydrate $AzO^6H + 2H^2O^2$, composé révélé par divers caractères : la formation de ce dernier corps au moyen du gaz azotique, AzO^6H, et de l'eau liquide, $2H^2O^2$, dégage + 12,2, c'est-à-dire un chiffre voisin des précédents. Rappelons encore l'hydrate cristallisé $KHO^2 + 2H^2O^2$.

Les hydrates d'hydracides qui renferment une proportion d'eau supérieure à $2H^2O^2$ ne sont connus que dans l'état liquide, leur point de fusion étant inférieur à — 35°; comme le prouve la possibilité de former des mélanges réfrigérants au moyen de la neige et des hydrates plus concentrés. Tels sont :

3° $HI + 3H^2O^2$. Sa formation dans l'état liquide dégage : $+ 15^{Cal},6$.

L'union de l'eau et des autres hydracides suivant les mêmes rapports dégage :

Pour HCl..................	+ 13,6
Pour HBr...........	+ 16,2

Mais rien ne signale ici des corps définis.

4° $HBr + 4{,}5 H^2O^2$, liquide, dégage : + 17,5.

$HI + 4{,}5 H^2O^2$, liquide, dégage : + 17,0.

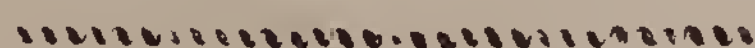
Une composition voisine de celle-là est indiquée par les points saillants des courbes thermiques et par l'étude de la tension de ces deux hydracides dissous (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 488). Ils répondent aux hydrates cristallisés des terres alcalines : $BaHO^2 + 9HO$; $SrHO^2 + 9HO$.

5° $HCl + 6{,}5 H^2O^2$, liquide, dégage.... + 14,0.

Ce composé, signalé par l'étude des tensions de l'hydracide dissous et par divers autres caractères, répond à peu près à la limite vers laquelle se produit la précipitation des chlorures alcalins dissous par l'hydracide concentré; c'est aussi la limite vers laquelle se renverse la réaction de l'hydracide sur les sulfures d'antimoine et d'argent.

Un hydrate pareil est encore signalé par la limite d'inversion des réactions de l'acide iodhydrique sur l'acide sulfureux gazeux, ou de l'hydrogène sulfuré sur le même hydracide mêlé d'iode. Certains signes indiquent également un hydrate azotique analogue (eau-forte des graveurs) : ce qui serait conforme d'ailleurs aux ressemblances si frappantes que les expériences thermiques manifestent entre les acides azotique et chlorhydrique.

Ces hydrates divers jouent, comme je viens de le rappeler sommairement d'après mes anciens Mémoires, un rôle capital dans la statique chimique des dissolutions.



SELS AMMONIACAUX DANS LES MERS ACTUELLES ET ANCIENNES.

SELS AMMONIACAUX; LEUR PRODUCTION CONTINUE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES; LEUR CONCENTRATION DANS LES SUBSTANCES SALINES ABANDONNÉES PAR CES EAUX, PARTICULIÈREMENT DANS LE GROUPE DES GYPSES. EXISTENCE CONSTANTE, EN PROPORTION SOUVENT TRÈS-CONSIDÉRABLE, DES SELS AMMONIACAUX DANS LES TERRAINS SALIFÈRES DE TOUS LES AGES : APPLICATION AUX TERRAINS A ACIDE BORIQUE DE LA TOSCANE. ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES SELS AMMONIACAUX DANS CES GRANDS HORIZONS;

Par M. L. DIEULAFAIT.

INTRODUCTION.

« Il y aurait dans la détermination de la quantité d'ammoniaque contenue dans l'eau des mers un sujet de belles et importantes recherches [1]. »

Il y a vingt-cinq ans que ces lignes ont été écrites par l'un des savants français les plus éminents, et par le plus autorisé dans ces difficiles et complexes questions, par M. Boussingault; cependant, malgré une invitation si précise et partie de si haut, personne depuis vingt-cinq ans n'a répondu à cet appel. C'est que, indépendamment des difficultés scientifiques à surmonter, du temps considérable qu'il fallait nécessairement consacrer à cette étude, il était encore indispensable d'être placé dans des conditions tout à fait spéciales; il fallait, avant tout, être établi à demeure au bord de la mer, et avoir la possibilité de se procurer, au

---

(1) Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. II. p. 208.

moment voulu, les éléments multiples indispensables à la solution du problème. Je suis à la Faculté des Sciences de Marseille précisément dans ces conditions. Aussi, depuis cinq ans, ai-je consacré à cette grande étude une partie considérable de mon temps.

La question, telle qu'elle est posée par M. Boussingault, est déjà immense et entraîne des conséquences de la plus haute portée; cependant il s'en faut de beaucoup qu'elle soit posée dans toute sa généralité. Elle n'est envisagée, en effet, par l'illustre savant, que dans ses relations avec les temps modernes, et la période moderne n'est que la dernière d'une nombreuse série dont l'ensemble comprend la durée des temps géologiques. C'est à cette seconde partie, c'est-à-dire aux périodes antérieures à la période moderne, qu'est consacré le Mémoire actuel. Dans une autre étude, qui ne tardera pas à paraître, j'examinerai la première partie, c'est-à-dire celle que M. Boussingault avait plus particulièrement signalée. Les résultats que j'ai obtenus dans cette voie, et dont un certain nombre figurent déjà dans le Mémoire actuel, me permettent de dire dès aujourd'hui que M. Boussingault avait vu bien juste quand il a considéré l'Océan comme pouvant être « un immense réservoir de sels ammoniacaux où l'atmosphère réparerait les pertes qu'elle éprouve continuellement » [1].

L'étude de la production des sels ammoniacaux dans les périodes géologiques antérieures à la nôtre est, il n'est pas besoin de le dire, une étude d'une complication extrême; aussi ne pourra-t-elle être effectuée que par une série de recherches successives. Celle qui fait l'objet du Mémoire actuel est la première dans cette voie; elle est du reste, pour moi, de beaucoup la plus importante, car, indépendamment des faits nouveaux qu'elle révèle, elle apporte une confirmation aussi complète qu'inattendue de la loi

---

[1] *Op. cit.*, p. 208.

naturelle que j'ai formulée dans mes précédents travaux, l'*origine purement sédimentaire des terrains salifères de tous les âges*. Je rappellerai ici ce que j'ai déjà dit dans mes publications antérieures : j'ai été amené à formuler cette loi par des observations de l'ordre exclusivement géologique. Si elle est vraie, il faut que les études chimiques, appliquées à chacun des nombreux cas particuliers qu'elle résume, vérifient chacun de ces cas jusque dans leurs moindres détails : c'est ce que j'ai fait dans mes deux Mémoires précédents pour la strontiane et l'acide borique ; c'est ce que je fais aujourd'hui pour les sels ammoniacaux.

Ce n'est pas sans raison, du reste, que je place l'étude des sels ammoniacaux et de leur origine après celle de l'acide borique ; ces deux substances sont intimement liées dans la conception générale que ces études sont destinées à vérifier. C'est un point, en effet, connu depuis longtemps, mais surtout mis en complète lumière par les recherches du professeur Bechi, que les *suffioni* de la Toscane rejettent, avec l'acide borique, beaucoup d'autres substances, au nombre desquelles figurent, souvent et dans des proportions considérables, les sels ammoniacaux.

PREMIÈRE PARTIE.

AMMONIAQUE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES ET DANS LES PRODUITS DE LEUR ÉVAPORATION SPONTANÉE.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

La première chose que j'avais à faire était de m'assurer s'il existait normalement des quantités appréciables d'ammoniaque dans les eaux marines de la période moderne,

car les expériences publiées jusqu'à ce jour sont tout à fait insuffisantes pour fixer même ce point de départ.

M. Marchand. — Le chimiste qui a le premier signalé la présence de l'ammoniaque dans les eaux de la mer paraît être M. Marchand, de Fécamp. L'analyse où ce fait si important a été établi figure dans le grand Mémoire publié en 1855 par M. Marchand (1); mais, d'après l'indication de ce savant, cette analyse remontait à 1846. L'eau avait été prise à 2 lieues au large, devant le port de Fécamp : un litre renfermait $1^{mg},83$ à l'état de AzH^4Cl, ce qui correspond à $0^{mg},58$ à l'état de AzH^3.

M. Boussingault. — Plus tard, M. Boussingault rechercha l'ammoniaque dans les eaux de la mer; cette eau, prise sur la plage de Dieppe, fut examinée à Paris douze heures après son puisement : elle renfermait $0^{mg},2$ d'ammoniaque par litre.

M. Forchhammer. — Dans son Mémoire, publié en 1864 (2), le professeur Forchhammer a recherché l'ammoniaque dans les eaux de la mer. Sa présence, dit ce savant, peut être démontrée en mêlant à de l'eau de mer une dissolution de baryte, distillant et ajoutant au liquide distillé du nitrate de protoxyde de mercure ou de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine, et évaporant. Rien, dans le Mémoire du professeur Forchhammer, ne permet de supposer qu'il ait essayé de doser l'ammoniaque dans les eaux de la mer.

CHAPITRE DEUXIÈME.

MÉTHODE DE RECHERCHE.

En principe, j'ai suivi d'une manière complète la méthode classique de M. Boussingault; les modifications que

---

(1) *Des eaux potables en général.* (*Mémoires de l'Académie de Médecine*, t. XIX; 1855).

(2) *Philosoph. transact.*, t. CLV, p. 203.

j'y ai apportées sont d'ordre tout à fait secondaire : 1° mon ballon à ébullition est tubulé, et le tube adducteur d'un diamètre intérieur de $0^{m},01$ est soudé au col du ballon dont il forme le prolongement : ce tube est droit; il est seulement recourbé à son extrémité libre sur une longueur de $0^{m},04$, afin de pouvoir être réuni à l'aide d'un petit tube en caoutchouc avec le réfrigérant; celui-ci est en étain fin. Quand l'appareil est en fonction, les choses sont disposées de telle façon que le tube adducteur se relève d'une quantité notable vers le serpentin. J'ai adopté cette disposition, parce que, ayant à distiller des quantités d'eau considérables, et devant agir sur des eaux qui, dans certains cas, renfermaient plus de 150 grammes de sel par litre, je voulais n'avoir pas à me préoccuper des traces d'alcalis qui pourraient être enlevées au verre; 2° l'acide dont je me suis servi était de l'acide chlorhydrique; ma liqueur acide renfermait exactement $\frac{1}{25}$ d'équivalent de HCl. Ma liqueur alcaline était de la soude caustique; un litre renfermait $\frac{1}{50}$ d'équivalent. Pour déplacer l'ammoniaque dans les eaux normales de la mer, j'ai employé de la magnésie caustique. Dans les autres cas, j'ai employé de la chaux.

CHAPITRE TROISIÈME.

AMMONIAQUE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES.

Pour étudier la première partie de la question, l'existence de l'ammoniaque dans les eaux normales des mers de la période moderne, j'ai naturellement expérimenté sur les eaux de la Méditerranée. Celles qui m'ont servi de point de départ ont été prises au sud de Marseille, à environ 12 kilomètres de la côte, à peu près sur le méridien d'Aix. D'un autre côté, comme on le verra plus loin, j'ai étudié un grand nombre d'autres eaux marines prises en des points bien déterminés sur la ligne suivie par les paque-

bots qui font le service entre Marseille et l'Indo-Chine.

Pour étudier la seconde partie de la question, les variations des sels ammoniacaux dans les eaux de la mer à mesure qu'elles se concentrent, et surtout leur présence dans les dépôts salins successifs abandonnés par ces eaux à leurs diverses périodes de concentration, j'avais constamment à ma disposition tous les éléments voulus : j'avais les énormes salins de la Méditerranée, et en particulier ceux de Berre, où je trouvais en quantité immense des eaux marines à tous les degrés de concentration, toute la série des sels abandonnés à mesure que la concentration avance, et surtout les multiples produits organisés qui se développent à ces diverses périodes. Enfin, chose tout à fait capitale dans l'ordre d'idées que je poursuis, je n'opérais que sur des produits naturels, obtenus à l'aide de la seule évaporation spontanée et sur d'immenses surfaces. Dans ces conditions, les résultats que j'obtenais devenaient absolument applicables aux anciennes périodes géologiques.

Eau de la Méditerranée. — J'ai opéré sur 10 litres d'eau : mon appareil ne comportant que 2 litres de liquide, j'ai fait cinq distillations, et retiré chaque fois 800 centimètres cubes. Les 4 litres obtenus ont été distillés de nouveau et en deux fois. Les 800 centimètres cubes retirés ont été distillés une troisième fois et l'on en a retiré 300 centimètres cubes. C'est dans ces 300 centimètres cubes que j'ai dosé l'ammoniaque.

J'avais mis dans le petit récipient 5 centimètres cubes de liqueur acide au $\frac{1}{25}$ d'équivalent; pour ramener au bleu, il fallut après la distillation ajouter $3^{cc},5$ de liqueur alcaline au $\frac{1}{50}$, soit $1^{cc},75$ si elle eût été au $\frac{1}{25}$ comme la liqueur acide. Donc la quantité d'acide saturée par l'ammoniaque contenue dans 10 litres d'eau de la Méditerranée était

$$5^{cc} - 1^{cc},75 = 3^{cc},25,$$

ou en poids

$$3^{cc},25 \times 0,00068 = 2^{mg},21,$$

ce qui pour un litre correspond à $0^{mg},221$. M. Boussingault avait trouvé $0^{mg},2$ pour l'eau de la Manche, comme nous l'avons vu plus haut.

Eaux de mer prises entre Marseille et l'Indo-Chine. — J'ai recherché l'ammoniaque dans un grand nombre d'eaux de mer recueillies sur la ligne suivie par les paquebots qui naviguent entre Marseille et l'Indo-Chine. Ces eaux m'ont été rapportées par M. Jules Ragot, second maître mécanicien à bord du paquebot *l'Ava*, elles ont été recueillies à l'avant du paquebot, à $1^{m},50$ ou 2 mètres de profondeur. Je n'ai opéré pour chacune d'elles que sur un litre. Cette quantité est tout à fait insuffisante pour arriver à connaître la loi de distribution de l'ammoniaque dans les eaux de mer suivant les latitudes, question d'une haute importance dont j'apporterai la solution dans un prochain Mémoire. Pour le moment je n'avais besoin que de savoir une chose, si l'ammoniaque existait en quantité nettement appréciable dans les eaux marines de toutes les latitudes : pour cela un essai sur un litre ne pouvait me laisser aucune espèce de doute. Pour la même raison, je ne rapporterai ici, et sans commentaire, qu'un petit nombre des résultats que j'ai déjà obtenus renvoyant toute cette partie de mes recherches à un prochain Mémoire où elles seront à leur place naturelle.

	Par litre. mg	
Ismaïla	0,204	AzH^3
Mer Rouge : long. E 33° 54′ ; lat. N. 24° 40′	0,176	»
Cap Gardafuy : long. E. 49° 42′ ; lat. N. 12° 44′	0,176	»
Socotora (Mer de lait), nord de l'île	0,176	»
Golfe de Bengale : long. E. 87° 55′ : lat. N. 5° 34′	0,136	»
Côtes de Cochinchine : long. E. 107° 22′ ; lat. N. 14° 37′	0,340	»

Les résultats précédents ne peuvent laisser aucun doute sur le fait de la diffusion générale de l'ammoniaque dans les eaux des mers de toutes les latitudes [1].

---

[1] J'ai ensuite recherché l'ammoniaque dans les eaux marines aban-

CHAPITRE IV.

PRODUITS SUCCESSIFS ABANDONNÉS PAR LES EAUX DE LA MER.

Quand les eaux de mer commencent à s'évaporer, il se forme un premier précipité composé surtout de carbonate de chaux avec une petite quantité d'oxyde de fer et des traces de strontiane. Le deuxième précipité minéral est constitué par le groupe dont le gypse est l'élément principal. Mais ces précipités sont séparés dans l'ordre des temps par un intervalle toujours considérable, et qui devient immense si les eaux qui s'évaporent sont très-profondes. En effet, l'eau de mer normale (Méditerranée) renferme $1^{gr},39$ de sulfate de chaux par litre ; 1 litre d'eau distillée, pour se saturer de gypse à la température ordinaire, en dissout $2^{gr},6$; si, dès lors, le pouvoir dissolvant de l'eau de mer pour le gypse était le même que celui de l'eau distillée, le gypse commencerait à se déposer quand le volume primitif de l'eau de mer aurait diminué dans le rapport de $\frac{1,39}{2,6}$, c'est-à-dire quand 1 mètre cube, par exemple, serait réduit à 534 litres ; mais il n'en est nullement ainsi ; les sels divers qui existent dans les eaux de la mer augmentent dans des proportions très-considérables le pouvoir dissolvant de cette dernière pour le gypse ; en fait, les choses sont à ce point que le gypse commence à se déposer seulement quand le volume d'eau primitif est diminué des $\frac{4}{5}$. Ainsi, en supposant une mer fermée, profonde seulement de 100 mètres, et admettant, ce qui doit être

---

données à la concentration spontanée. La quantité d'ammoniaque augmente, mais non pas proportionnellement à l'évaporation. Je dois laisser actuellement de côté cette face importante de la question, son étude ne pouvant être entreprise avec succès qu'après celle du développement et de la transformation de la *matière organique* dans les eaux marines, aux diverses périodes de leur concentration.

très-près de la vérité, que la perte absolue due à l'évaporation soit annuellement de $0^m,40$, on voit qu'il devra s'écouler au moins *deux cents* ans pour que cette mer fermée arrive à laisser déposer du gypse. Mais pendant chacune de ces deux cents années, une végétation puissante se sera développée, et chaque année ses détritus seront allés s'accumuler sur le fond du bassin ; il résulte de là que, quand les gypses se précipiteront, ils iront se déposer au milieu de débris de matières organiques, débris naturellement très-variables en quantité suivant les circonstances, mais toujours facilement reconnaissables, si décomposés qu'ils soient, parce que les produits de cette décomposition renferment toujours, en particulier, des quantités anormales de sels ammoniacaux, comme on va le voir plus loin.

Du moment où les eaux de mer doivent diminuer en moyenne des $\frac{4}{5}$ de leur volume primitif pour que le gypse se dépose, on comprend que, cette concentration n'ayant dû s'effectuer que dans des conditions très-exceptionnelles, les gypses ne peuvent être eux-mêmes, au point de vue de la quantité, que des dépôts tout à fait exceptionnels. Mais une conséquence d'une portée tout à fait générale ressort de ce qui vient d'être exposé. Dans les eaux marines qui se concentrent se développent de riches végétations qui, chaque année, se mêlent avec les vases minérales. Ce mélange constitue un dépôt très-spécial et d'une haute importance, car, pour moi, c'est ce mélange qui a produit la partie principale du grand ensemble appelé *schistes bitumineux*. Je ne fais qu'indiquer ce côté de la question : j'y reviendrai prochainement, et je montrerai que ce groupe de dépôt est, avant tout, caractérisé par l'existence dans ses assises de tous les produits minéraux et organiques qu'on retrouve, avec la même association, dans les produits correspondants des marais salants de la période moderne [1].

---

[1] Il existe des schistes bitumineux produits dans des eaux saumâtres

Ce n'est pas m'écarter du but spécial poursuivi dans ce Mémoire que de préciser ce qui précède par le bref exposé d'un fait particulier ; il servira, d'un autre côté, à bien établir que je ne sors pas un seul instant du champ rigoureux de l'observation. Parmi les végétations successives qui se développent dans les eaux marines à mesure qu'elles se concentrent, il en est une dont le rôle est très-considérable dans l'industrie des marais salants, rôle qui montre en même temps l'importance de cette production au point de vue de la puissance végétale. La végétation dont il s'agit se développe dans la période qui précède le dépôt du gypse : elle est surtout constituée par une algue à filaments très-fins, très-allongés qui, s'enchevêtrant de la manière la plus complète, forme un feutre naturel dans l'acception la plus réelle du mot. C'est du reste le nom qu'on lui donne dans l'industrie du sel. Bien que cette substance se soit formée dans une mince couche d'eau, elle suffit pour couvrir le fond des bassins et pour isoler complétement le sel qui se déposera au-dessus d'elle (1).

Je devais naturellement m'occuper de ces dépôts organiques feutrés ; on verra en effet plus loin combien est grande leur importance au point de vue de la question principale poursuivie dans ce Mémoire.

Disposition et association des gypses sur les tables des marais salants. — Le gypse ne se dépose pas sur les tables salantes ou couches régulières et planes. Les premiers cristaux qui se produisent s'alignent suivant des directions diverses qui s'entrecoupent de manière à simuler un filet à

---

et même dans des eaux douces ; mais le mécanisme de formation est tout à fait du même ordre, comme je le montrerai en étudiant chaque cas particulier.

(1) Si l'on abandonnait les choses à elles-mêmes, le gypse se déposerait après le feutre ; mais, quand le feutre est formé, les paludiers envoient les eaux déposer leur gypse sur des tables spéciales, puis les ramènent ensuite saturées de sel sur les tables feutrées où ce sel se dépose.

mailles larges et irrégulières. Le dépôt de gypse continuant, ces premières fondations augmentent en s'étendant de part et d'autre dans le sens horizontal et dans le sens vertical. Il résulte de ce mode de cristallisation qu'il se forme des voûtes de plus en plus étendues jusqu'à ce que la surface polygonale primitivement limitée se trouve complétement close. Pendant ce travail, la cristallisation du gypse n'a pas été suspendue dans la partie intérieure, mais elle a été beaucoup plus lente ; aussi les cristaux de gypse y sont-ils presque indépendants.

Les faits que nous venons d'exposer expliquent comment le gypse des tables salantes se montre toujours avec une disposition très-fortement mamelonnée. En outre, si l'évaporation s'est faite sans déplacement, le gypse reposera toujours sur la couche de feutre dont nous avons parlé précédemment ; cette couche étant surtout composée de matières organiques, ces matières se décomposent, et il en résultera une boue noire caractéristique qui constitue le fond de tous les marais salants et, d'une manière générale, le fond de tout bassin dans lequel l'eau de mer se concentre. Quand donc on a enlevé les eaux qui recouvrent les gypses des marais salants, que ces gypses sont extérieurement à sec, on rencontre sur les tables trois choses très-distinctes : 1° des cristaux de gypse pur recouvrant toute la surface des tables ; 2° une boue noire tenace et gluante ; 3° de l'eau d'une couleur jaune verdâtre contenant beaucoup de débris de la couche noire, et baignant une grande quantité de cristaux de gypse presque complétement isolés. En examinant ces cristaux individuellement, ils sont purs, mais si l'on imagine que le tout se dessèche, les débris de la couche noire, les matières en dissolution et en suspension dans l'eau jaune, et enfin les cristaux de gypse, constitueront un ensemble qui correspondra, d'une manière absolue, comme aspect et comme réalité, au *plâtre gris* des horizons salifères anciens, comme on le verra plus loin.

CHAPITRE V

AMMONIAQUE DANS LES PRODUITS PRÉCÉDENTS.

1° *Gypse.* — J'ai séparé à la main les cristaux de gypse de manière à les isoler le plus complétement possible des deux autres éléments ; malgré tous mes soins, il est bien évident que cette séparation n'a pu être parfaite, mais elle était très-suffisante pour le but que je me proposais.

1 kilogramme de ce gypse a été pulvérisé et mis en contact avec 2 litres d'eau pendant vingt-quatre heures ; un litre de cette eau a donné $0^{mg},8$ d'ammoniaque, ce qui pour le kilogramme de gypse correspond à $1^{mg},6$.

2° *Eau jaune.* — Cette eau très-trouble ne devenait jamais limpide, même après plusieurs filtrations ; elle a une odeur prononcée qui rappelle à la fois la marée et l'hydrogène sulfuré. Un litre de cette eau a fourni $3^{mg},4$ de AzH^3.

3° *Boues noires.* — Cette boue, comme il a été expliqué plus haut, provient en partie de la décomposition du feutre ; 1 kilogramme par son contact avec l'eau a cédé $8^{mg},3$ de AzH^3.

Dans l'ordre d'idées poursuivies dans ce Mémoire, ces boues jouent un rôle tout à fait capital, comme on va bientôt le voir ; d'un autre côté, leur formation sur les tables salantes est évidemment un produit de l'industrie de l'homme ; je devais donc, avant d'aller plus loin, et particulièrement avant d'entreprendre aucune application aux phénomènes anciens, m'assurer si ces boues noires se formaient en dehors de toute intervention de l'homme, et surtout si elles renfermaient autant d'ammoniaque que celles des marais salants. J'avais heureusement à ma disposition tous les éléments nécessaires pour procéder à cette vérification. L'étang de Lavalduc (Bouches-du-Rhône), d'une superficie d'environ 4 kilomètres carrés, a aujour-

d'hui son niveau à $14^{m},60$ *au-dessous* de celui de la Méditerranée ; de plus il va en s'approfondissant du nord au sud, et, à l'heure actuelle, toute la moitié nord est à sec. J'ai pris dans cette partie la boue noire qui constitue le fond, et qui présente tous les caractères extérieurs de celle des marais salants. Cette boue a cédé à l'eau $13^{mg},87$ de AzH^3 par kilogramme : elle est donc bien plus riche encore en ammoniaque que celle des marais salants.

Feutre. — J'ai étudié la matière appelée *feutre* au point de vue physique, au point de vue chimique et au point de vue micrographique. Les nombreux résultats que j'ai obtenus seront exposés prochainement et serviront à préparer la solution des questions dont j'ai déjà dit un mot à propos des schistes bitumineux, mais je n'ai besoin ici que de faire connaître les résultats tout à fait extraordinaires fournis par ces substances au point de vue de la question des sels ammoniacaux.

Des morceaux de feutres ont été pris sur le fond des tables, alors qu'elles n'étaient plus recouvertes d'eau depuis plusieurs semaines : le feutre étant loin d'être sec cependant, il était complétement brisé par retrait en fragments grossièrement polygonaux ; 500 grammes de ce feutre sortant des tables ont été mis dans une grande capsule avec 2 litres d'eau et malaxés de manière que toutes les parties fussent à peu près divisées : le tout a été versé dans un grand flacon. Après douze heures de contact, 1 litre de ce liquide filtré a fourni $18^{mg},36$ de AzH^3, ce qui représente $73^{mg},44$ pour 1 kilogramme, ou environ $156^{mg},88$ pour 1 décimètre cube.

La quantité d'ammoniaque renfermée dans les boues qui se déposent par l'évaporation de l'eau de mer est, on le voit, hors de toute proportion avec ce qu'on avait pu penser avant mes recherches ; cependant les nombres que j'ai obtenus sont loin de représenter la totalité de l'azote renfermé dans ces boues, même à l'état de combinaison ammonia-

cale. On sait en effet, par les expériences et les recherches de MM. Huxtable et Thompson, de M. Th. Way, de M. Brustlein (ces dernières exécutées sur les indications et sous la direction de M. Boussingault), que les terres, et en particulier les terres argileuses, retiennent des quantités d'ammoniaque notables que l'eau ne parvient pas à leur enlever. Or, dans toutes mes expériences, j'ai constamment agi sur des eaux mises simplement en contact avec les substances dans lesquelles je recherchais l'ammoniaque, et mes nombres représentent seulement la quantité d'ammoniaque réellement enlevée par ce contact : ces nombres sont donc trop faibles. J'ai agi ainsi, parce que les résultats que j'obtenais étaient complétement suffisants pour le but que je me proposais, et surtout parce que je voulais écarter de ces expériences fondamentales tout ce qui pouvait leur enlever le caractère de simplicité et de certitude dont elles avaient besoin; je reviendrai ailleurs sur la réserve que je viens de formuler. D'un autre côté, je me suis assuré, comme la chose était probable *a priori,* que l'ammoniaque obtenue, et même que l'ammoniaque existant d'une manière absolue dans les gypses, les eaux et les boues dont nous venons de parler, ne représente pas, à beaucoup près, la totalité de l'azote combiné contenue dans ces dépôts. A côté de l'ammoniaque toute formée existe de la matière organique azotée au moins sous deux états, puisque l'une est soluble dans l'eau et l'autre ne l'est pas. Ces substances complexes seront étudiées dans un prochain Mémoire.

Je devrais maintenant continuer à suivre l'eau de mer à mesure qu'elle se concentre à partir du dépôt des gypses, et étudier la question de l'ammoniaque dans ces eaux aux diverses périodes de concentration et dans les dépôts salins qu'elles abandonnent successivement. Mais, d'un côté, cette étude ne peut être faite avec utilité que quand la question générale de la *matière organique* aura été suffi-

samment élucidée, ce que je commencerai à faire prochainement; en second lieu, pour le but que je me propose dans ce Mémoire, il n'est nullement nécessaire de dépasser la période de formation du gypse. Si je démontre, en effet, que le groupe du gypse des terrains salifères s'est produit dans les mêmes conditions que le groupe correspondant dans les marais salants de la période moderne, la démonstration générale que je poursuis sera complétement faite, puisque sur cent dépôts salifères des anciens âges *un* à peine dépasse le groupe du gypse, et que, d'ailleurs, même dans ce dernier cas, s'il est bien démontré que le gypse est un produit purement sédimentaire, la même conclusion s'appliquera, à plus forte raison, au sel gemme et aux autres sels qui reposent sur le gypse. Je m'arrête donc, pour le moment, à la fin de la période gypsifère que je vais maintenant étudier dans les terrains sédimentaires, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus de part et d'autre.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉPOTS SALIFÈRES DES TERRAINS SÉDIMENTAIRES. — RECHERCHE DE L'AMMONIAQUE DANS CES DÉPOTS.

CHAPITRE PREMIER.

DÉPOTS SALIFÈRES DU GROUPE DES GYPSES. DISPOSITION ET ASSOCIATION.

Je laisse de côté, pour y revenir avec détail ailleurs, le premier dépôt abandonné par les eaux de mer, quand elles commencent à s'évaporer, dépôt formé de carbonate de chaux, d'oxyde de fer et d'une proportion faible, mais constante, de strontiane; je passe immédiatement au groupe salin de beaucoup le plus important, au groupe du gypse.

Quand on examine en place les gypses sédimentaires de

tous les âges, on retrouve un ensemble de dispositions toujours comparables et souvent identiques à celles que nous avons constatées pour les gypses des marais salants. Les points les plus importants, ceux sur lesquels notre attention doit spécialement se porter, peuvent être réunis sous les trois chefs suivants : 1° les gypses des terrains sédimentaires sont toujours stratifiés, en ce sens qu'ils sont toujours disposés en assises dont la puissance, du reste, varie entre de très-grandes limites; mais cette stratification n'est jamais régulière; les plans de séparation des assises ne sont pas parallèles, et ils n'ont jamais été parallèles : ils sont toujours plus ou moins fortement mamelonnés. Cette règle ne souffre d'exception que pour quelques gypses de la formation tertiaire, dont un certain nombre au moins sont des produits de seconde main, c'est-à-dire des dépôts provenant de la redissolution des gypses marins. Je reviendrai prochainement sur ces gypses particuliers. 2° Quand, laissant la vue d'ensemble, on examine les choses en détail, on constate que si chaque banc a toujours ses surfaces irrégulières, il en est exactement de même pour chacun des feuillets dont la réunion constitue un banc; chacun de ces feuillets est constamment ondulé, et, pour deux feuillets successifs, les creux et les reliefs ne se correspondent jamais; ces feuillets sont, en outre, séparés par des filets de marnes noires et de carbonate de chaux; 3° on rencontre à chaque instant dans les gypses sédimentaires des groupes de cristaux disposés en voûtes et limitant des espaces complétement fermés. La partie creuse de ces voûtes est toujours remplie d'une boue noire et fétide, ne différant de celle qui occupe exactement la même position dans les marais salants que par une plus grande dureté. Quand on met cette boue en contact avec l'eau, elle se délaye très-rapidement; elle est alors par tous ses caractères extérieurs identique avec celle des marais salants; mais il y a plus, si l'on abandonne ces deux boues dans deux capsules à l'évapora-

tion spontanée, on obtient deux résidus noirs qui deviennent assez durs, et dont tous les caractères extérieurs sont absolument identiques. Ce n'est là cependant que la forme extérieure, l'habit pour ainsi dire de la réalité, comme on va le voir plus loin.

Le groupe du gypse dans les terrains sédimentaires comprend, d'après ce qui vient d'être établi, trois divisions bien définies : 1° du gypse pur; 2° du gypse intimement mélangé de substances étrangères, boues, carbonate de chaux, etc.; 3° des boues noires. Nous allons examiner ces trois groupes au point de vue des sels ammoniacaux.

CHAPITRE II.

AMMONIAQUE DANS LES GYPSES SÉDIMENTAIRES ET DANS LES SUBSTANCES QUI LES ACCOMPAGNENT.

Je dois faire remarquer que j'ai recueilli moi-même, sur les lieux, tous les éléments mis en œuvre dans ce travail, et que j'ai fait moi-même toutes les opérations depuis la pulvérisation jusqu'à la distillation. En outre, j'ai naturellement adopté un mode de procéder qui s'est exactement répété pour chaque détermination d'une même série. Pour un même gisement, j'ai opéré sur trois produits très-distincts : 1° gypse pur; 2° gypse gris (gypse impur) ; 3° marnes noires renfermées dans les petites enclaves du gypse. Les gypses de la première et de la deuxième division pris, tels que la carrière les fournissait, étaient pulvérisés et passés au tamis de soie n° 50 ; 1 kilogramme de la matière pulvérisée étant mis dans un flacon de 4 litres avec 2 litres d'eau et le tout abandonné vingt-quatre heures avec de très-fréquentes agitations pendant les douze premières heures, 1 litre de cette eau était distillé avec 1 gramme de chaux et l'on retirait 400 centimètres cubes; ces 400 centimètres cubes, remis dans un appareil plus petit avec environ 0,50 de soude pure et calcinée, étaient distillés jusqu'à ce

qu'on eût obtenu 180 centimètres cubes. C'est dans cette dernière portion de liquide qu'on dosait l'ammoniaque. Quant aux marnes noires, constituant la troisième division, il suffisait de les mettre en contact avec l'eau pour qu'elles se réduisissent rapidement en boue. J'en introduisais 500 grammes dans un flacon avec 2 litres d'eau, et je les laissais vingt-quatre heures en contact en agitant fréquemment : je prenais ensuite 1 litre d'eau et je déterminais l'ammoniaque qu'elle contenait, exactement comme pour les deux premières divisions.

Gisement gypsifère de Simiane. — J'ai choisi ce gisement comme objet de mes premières recherches, uniquement parce que, chargé par la grande Compagnie des mines de Fuveau d'exécuter un travail industriel dans la région de Simiane, j'avais souvent occasion de passer aux plâtrières de cette localité; les idées que je veux vérifier étant d'ordre tout à fait générales, il m'était parfaitement indifférent d'exécuter mes recherches sur tel ou tel gisement gypsifère.

Ce gisement salifère de Simiane appartient, comme tous ceux des terrains secondaires du sud-est de la France, à la partie supérieure du trias. Bien que l'épaisseur des couches prises dans leur ensemble dépasse 40 mètres, il n'y a que très-peu de gypse *pur* à Simiane. Quand on examine les choses de près dans la carrière, on remarque une grande quantité de petites veines de gypse pur, mais elles sont noyées dans l'ensemble constitué par un mélange de gypse et de boues noires solidifiées. Le tout est exploité en bloc, et le produit industriel est ce qu'on appelle du *plâtre gris*. Mais, comme les veines de gypse pur atteignent et dépassent même souvent 1 centimètre en épaisseur, il ne m'a pas été difficile, avec un peu de temps et d'attention, de me procurer, sur les lieux d'extraction, les quelques kilogrammes de gypse pur dont javais besoin pour mes recherches.

Les gypses purs et les boues pures constituent de beau-

coup, au point de vue de la quantité, la partie la moins importante du gisement salin de Simiane et de ceux d'une foule d'autres localités ; mais, précisément et à cause même de cette faible quantité relative, ces deux divisions ont une importance tout à fait exceptionnelle ; et même l'intérêt du problème dont je poursuis la solution réside presque tout entier dans les résultats que fourniront ces deux divisions, au point de vue des sels ammoniacaux. En effet, l'étude de ces deux groupes, dans les marais salants, ayant montré que les gypses purs renferment toujours des quantités sensibles d'ammoniaques, mais que les boues noires, enclavées dans ces gypses, en renferment huit ou dix fois autant, il est évident que, si les mêmes phénomènes se reproduisaient pour les dépôts auxquels j'attribue la même origine dans les terrains sédimentaires, j'avais là une preuve, aussi concluante qu'imprévue (dans l'ordre d'idées soutenues jusqu'à ce jour), en faveur de la vérité de ma conception fondamentale. J'ajouterai enfin que, d'après ma manière de voir, les gypses *gris* n'étant qu'un mélange à proportions très-variables de gypse pur et de boues noires, ces gypses *gris* devront toujours renfermer une quantité d'ammoniaque *supérieure* à celle qui existe dans les gypses purs, et *inférieure* à celle qui existe dans les boues noires.

Voici, dans cet ordre, les résultats obtenus avec les trois groupes de substances fournis par la plâtrière de Simiane :

Gypse pur : 1 kilogramme de ce gypse, traité comme il a été expliqué plus haut, a cédé à l'eau $1^{mg},2$ de AzH^3.

1° *Gypse gris :* 1 kilogramme a cédé à l'eau $6^{mg},2$ de AzH^3.

3° *Boues noires :* Ces boues renfermaient quelques cristaux de gypse tout à fait isolés, du sable roulé s'élevant à plus de 10 pour 100 du poids total, et une certaine quantité d'eau ; 1 kilogramme de cette boue, telle qu'elle sort de la carrière, a cédé à l'eau $15^{mg},11$ de AzH^3.

Ces résultats, le dernier surtout, justifiaient et dépas-

saient même toutes mes prévisions. Si, en effet, au lieu de 1 kilogramme de ces boues, on eût pris 1 décimètre cube, qu'on eût enlevé les matières étrangères qu'elles renferment, 1 décimètre cube de ces boues aurait fourni au moins 40 milligrammes de AzH^3, c'est-à-dire *deux cent cinquante* fois la quantité que renferme le même volume d'eau de la Seine quand elle a traversé Paris, et plus de *quinze fois* la quantité contenue dans un même volume d'eau de la Bièvre, qui, cependant, suivant l'expression si juste de M. Boussingault, « à cause des nombreuses industries établies sur ses bords, est plutôt un égout qu'une rivière ».

Nous mettons ici en parallèle les trois résultats fournis par les marais salants et par les terrains salifères.

Marais salants.

	mg
Gypse pur	1,6
Eau trouble et cristaux de gypse	3,4
Boue noire	8,3

Terrains salifères.

	mg
Gypse pur	1,2
Gypse gris	7,2
Boue noire	15,0

Non-seulement, on le voit, la loi de distribution de l'ammoniaque est, dans les trois divisions du groupe gypsifère des terrains sédimentaires, exactement la même que dans les trois divisions correspondantes des marais salants, mais elle est encore beaucoup plus accentuée pour les dépôts sédimentaires, puisque, dans ce dernier cas, la quantité d'ammoniaque est, pour la deuxième et la troisième division, double de celle qui existe dans chacune des divisions correspondantes des marais salants. Ce dernier résultat lui-même s'explique de la manière la plus simple et la plus naturelle, en remarquant que les boues noires des

terrains sédimentaires sont fortement desséchées, tandis que celles des marais salants renferment encore une grande quantité d'eau. On peut même expliquer tout aussi facilement pourquoi la quantité d'ammoniaque est presque la même dans les deux premières divisions; cela tient à ce que le gypse pur des marais salants, sur lequel j'ai opéré, séparé cristal à cristal et abandonné vingt-quatre heures à l'air libre, avait perdu la plus grande partie de son eau d'imbibition, et se trouvait par conséquent à peu près dans les mêmes conditions que le gypse pur naturel des terrains sédimentaires.

On voit, dans le cas particulier qui nous a servi de type, combien les résultats fournis par le groupe gypsifère des terrains sédimentaires s'accordent avec ceux du même ordre fournis par les marais salants, c'est-à-dire par le groupe gypsifère de la période moderne; combien, d'un autre côté, ces deux séries de résultats s'unissent pour démontrer que ces substances salines se sont formées dans tous les temps sous l'influence des mêmes causes, causes qui continuent d'agir sous nos yeux dans la période moderne.

Mais précisément, et à cause même de cette coïncidence, je devais, avant d'en rien conclure, étudier un nombre suffisant de gisements gypsifères anciens, et voir si les résultats observés seraient toujours du même ordre.

J'ai étudié vingt gisements de gypse triasique. Voici les quantités d'ammoniaque (AzH^3) obtenues par le contact de l'eau avec 1 kilogramme des substances étudiées.

Gypses triasiques.

		Gypse pur.	Gypse gris.	Boues noires.
		mg	mg	mg
Simiane	(Bouches-du Rhône)...	1,2	6,2	15,0
Saint-Julien	» ...	1,6	2,6	12,2
Allauch	» ...	2,65	3,1	11,3

		Gypse pur.	Gypse griss	Boues noires.
		mg	mg	mg
Caillols (sud)	Bouches-du-Rhône.....	2,2	4,3	17,0
Caillols (nord)	»	2,5	4,5	15,7
Saint-Pons	»	2,1	2,0	10,8
Digne	(Basses-Alpes)....	2,3	3,2	12,8
Castellane	»	2,4	3,6	14,0
La Palud	»	0,8	3,1	11,2
Taulanne	»	1,4	3,0	12,7
Bargemont	(Var).........	2,8	4,0	18,0
La Madeleine	»	1,8	3,6	15,4
Carcès	»	1,2	2,4	11,8
Solliès (ville)	»	1.9	3,1	14,0
Solliès (Toucas)	»	2,2	4,0	12,4
La Vallette	»	2,2	3,8	13,0
Le Beausset	»	3,2	4,3	11,1
Le Faron (Toulon)	»	1,8	4,8	12,9
Bandol	»	2,2	4,6	14,5
Saint-Cyr	»	2,0	3,9	10,6

J'ai aussi examiné trois gisements gypsifères de la formation tertiaire; celui du Bois-d'Asson, près de Manosque (Basses-Alpes); celui de Saint-Jean-de-Garguier (Bouches-du-Rhône), et celui de Camoins (Bouches-du-Rhône), d'où sort la source sulfureuse de ce nom. Dans ces trois localités les gypses se sont déposés dans des bassins peu profonds et très-ouverts, qui recevaient fréquemment des dépôts vaseux venant du dehors. Il en résulte que ces gisements ne présentent pas d'une façon isolée les trois divisions qui sont, pour ainsi dire, la règle dans les dépôts triasiques; mais, quand on examine les assises de ces gypses, en entrant dans les détails, on retrouve parfaitement les trois groupes dont il est question : c'est même tout à fait la règle pour le gisement du Bois-d'Asson. Ces gypses, au point de vue des sels ammoniacaux, correspondent donc à la deuxième division, c'est-à-dire à celle du gypse *gris*.

La détermination de l'ammoniaque est venue confirmer pleinement cette assimilation, comme l'indiquent les résultats suivants :

	AzH^3 pour 1kg.
	mg
Gypse de Bois-d'Asson ayant cédé à l'eau.........	4,04
Gypse de Saint-Jean-de-Garguier ayant cédé à l'eau.	2,15
Gypse du Camoins ayant cédé à l'eau...........	2,87

En présence des résultats exposés et résumés dans les pages qui précèdent, en comparant ces résultats avec ceux que nous a fournis l'étude des dépôts gypseux des marais salants, une conclusion naturelle et incontestable s'impose d'elle-même : *Les gypses des terrains sédimentaires se sont produits dans des conditions identiques à celles qui président à la formation de ceux des marais salants de la période moderne.*

On voit, en effet, que les conditions de gisement et d'association des gypses sont exactement les mêmes dans les terrains salifères anciens et dans les dépôts abandonnés par les mers modernes, sous l'influence seule de l'évaporation ; mais on retrouve, en outre, dans les deux cas, associée de la même façon, une substance spéciale, exceptionnelle, l'ammoniaque dont la quantité, pour les boues des terrains salifères au moins, dépasse toute espèce de prévision. Ce n'est pas tout cependant : des études très-avancées me permettent d'annoncer dès aujourd'hui que les terrains salifères des anciens âges et les dépôts salins des mers modernes contiennent, les uns et les autres, bien des substances communes, dont plusieurs même n'ont jamais été signalées dans les eaux de la période moderne, et où j'ai été amené à les chercher, uniquement parce que je les avais rencontrées dans les horizons salifères des terrains sédimentaires.

L'ensemble des résultats exposés dans les pages qui précèdent entraînent un grand nombre de conséquences sur lesquelles je reviendrai dans mes travaux ultérieurs ; mais

il en est plusieurs qui doivent être signalées dès aujourd'hui : c'est ce que je vais faire brièvement dans la troisième Partie de ce Mémoire.

TROISIÈME PARTIE.

CONSÉQUENCES ET APPLICATIONS.

I. *Sels ammoniacaux dégagés dans la cuisson industrielle du plâtre.* — Du moment où il fut bien établi pour moi que tous les gypses renfermaient des quantités appréciables d'ammoniaque, il devenait évident que la cuisson devait faire dégager au moins une partie de ces sels.

Dans le midi de la France, les fours à plâtre, de construction très-primitive, sont constitués par des cavités de dimensions très-variables suivant les lieux, mais qui, dans certains cas, atteignent et même dépassent 5 mètres cubes. Ces fours, souvent accolés au nombre de trois ou quatre, sont abrités par un toit en planches recouvert de tuiles, porté sur des colonnes en maçonnerie. Je recueillis les dépôts noirs qui s'attachent à la partie inférieure de ces abris, et je les examinai. *Ils renferment une quantité énorme de sels ammoniacaux* ; il n'est plus nécessaire ici, pour s'en convaincre, de procéder à une distillation ; il suffit de mettre dans un tube à essai quelques décigrammes de ce dépôt avec quelques gouttes d'eau, un petit fragment de potasse et de chauffer ; aussitôt se manifeste, de la manière la plus nette, l'odeur caractéristique de l'ammoniaque. On pourrait, à la rigueur, objecter que les sels ammoniacaux dégagés dans la cuisson du plâtre proviennent non du gypse, mais du bois et du charbon employés à la cuisson. Je me suis d'abord assuré que dans la cuisson de la chaux grasse, là où l'on emploie le même combustible, il ne se produisait rien de semblable à ce que j'avais con-

staté pour le plâtre ; mais ce point ayant pour moi une importance toute spéciale, comme on va le voir bientôt, j'ai voulu qu'il ne restât aucun doute à son sujet. Pour cela, j'ai pris une cornue en verre vert, j'y ai versé 4 kilogrammes de gypse pulvérisé, je l'ai enterrée dans un bain de sable jusqu'au-dessus du niveau du gypse et j'ai chauffé pendant six heures, en recueillant dans un ballon refroidi l'eau qui a distillé ; quand l'appareil a été refroidi, j'ai coupé circulairement la cornue au niveau du plâtre, et j'ai lavé la partie vide avec l'eau condensée. Cette eau, rendue légèrement acide par mon acide chlorhydrique normal, a été évaporée sans ébullition jusqu'à environ un volume de 100 centimètres cubes ; cette portion de liquide, mise dans une très-petite cornue avec $0^{gr},50$ de potasse calcinée, a été distillée par fractions d'environ 5 centimètres cubes. La première et la seconde portion manifestaient, par l'odeur seule et de la manière la plus nette, la présence de l'ammoniaque. Ainsi, sous l'action seule de la chaleur, le gypse laisse dégager des sels ammoniacaux ; et il faut bien remarquer que l'expérience, telle que je viens de la décrire, est faite dans de très-mauvaises conditions, en ce sens que les sels ammoniacaux se dégagent d'une manière beaucoup plus facile et beaucoup plus complète si, au lieu de chauffer le gypse en vase clos, on le chauffe dans un courant d'air fortement échauffé lui-même, comme cela a lieu dans la cuisson industrielle du gypse.

II. *Plâtrage en agriculture.* — Un fait complétement hors de doute est l'effet utile produit par le plâtre sur certaines récoltes, mais jusqu'ici, malgré les tentatives des chimistes et des agronomes les plus éminents, il a été impossible de bien pénétrer la cause de cette action.

Les faits exposés dans le Mémoire précédent établissent que les dépôts gypsifères des terrains sédimentaires se sont précipités d'une dissolution riche en ammoniaque et en matières organiques azotées non ammoniacales, que, dès

lors, les gypses doivent contenir ces matières en quantités sensibles. J'ai montré dans le Mémoire actuel que cette conséquence était vraie pour l'ammoniaque : j'établirai dans un prochain Mémoire qu'elle ne l'est pas moins pour les matières organiques azotées non ammoniacales. Ces faits introduisent dans la question agricole des gypses un élément tout à fait nouveau dont il devra, à l'avenir, être tenu compte : dans quelle mesure ? C'est ce que je m'efforcerai d'établir, au moins comme approximation minimum, dans un prochain travail. En attendant, voici un fait qui montre bien que la question du gypse en agriculture, limitée exclusivement comme elle l'a été jusqu'ici à sa partie minérale, c'est-à-dire à l'acide sulfurique et à la chaux, n'était pas posée dans toute sa généralité. Des expériences exécutées à Bechelbronn, sur une grande échelle et avec toute la rigueur que l'on sait, ont démontré que le plâtre *cru* exerçait sur la végétation une action plus favorable que le plâtre cuit. Ce fait m'a été signalé récemment par M. Boussingault, qui a bien voulu, en outre, me donner, au sujet des complexes questions dont j'ai entrepris l'étude, les plus précieux conseils.

III. *Ammoniaque et matières organiques dans les suffioni de la Toscane.* — Les *suffioni* de la Toscane produisent, d'une manière incessante, de l'acide borique; c'est là la cause de leur haute fortune industrielle, et en grande partie aussi celle de leur célébrité. Cependant, pour le chimiste et le géologue, il y a dans les produits rejetés par les *lagoni* deux groupes de substances bien plus remarquables encore, et dont il est bien plus difficile d'expliquer l'origine : ce sont l'ammoniaque et la matière organique. Et cette explication est d'autant plus difficile que ces substances sont en quantités énormes.

Dans notre manière de concevoir l'origine et le mode de formation de l'acide borique, sa liaison avec l'ammoniaque et la *matière organique* s'explique non-seulement

d'elle-même, mais cette liaison est absolument nécessaire pendant une certaine période au moins.

Dans un Mémoire précédent [1], j'ai montré que l'acide borique existe normalement dans les eaux des mers et qu'il se rencontre en partie dans les dernières eaux mères. J'ai exposé dans ce même Mémoire (p. 330) comment et pourquoi l'acide borique pouvait déjà se déposer en partie dans les gypses. Depuis la publication de ce Mémoire, j'ai recherché l'acide borique dans le groupe du gypse. Il s'y rencontre, non pas en concrétions accidentelles et tout à fait exceptionnelles, comme on l'a constaté depuis longtemps, mais à l'état de dissémination tout à fait générale, comme la strontiane. Or nous avons établi précédemment les points suivants : les eaux de mer à l'état normal renferment déjà des traces sensibles d'ammoniaque et elle augmente avec la concentration ; les végétations complexes qui se développent dans les eaux marines aux diverses périodes de concentration renferment des quantités notables d'azote ; la végétation spéciale appelée *feutre* est non-seulement azotée, mais elle renferme des quantités très-notables d'ammoniaque toute formée ; les boues noires résultant de l'accumulation de toutes ces végétations successives sont elles-mêmes riches en ammoniaque. D'un autre côté, en se reportant à ce que l'on sait sur la manière dont se comportent sous l'eau les matières organiques azotées, on peut prévoir, ce dont je me suis assuré, que tout l'azote des substances organiques des dépôts précédents ne se transforme pas en ammoniaque, et qu'il reste de la matière organique à l'état de dissolution et même à l'état insoluble.

Tout cela établi, la question qui nous occupe s'explique d'elle-même.

Avant la formation des premiers dépôts renfermant

---

[1] *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. XII.

l'acide borique (gypses), il s'est déjà produit dans les eaux marines, qui se concentrent par l'évaporation, des quantités notables d'ammoniaque toute formée et de matières organiques non ammoniacales. Si donc on regarde les choses au point de vue absolu, les premiers dépôts renfermant l'acide borique, et à plus forte raison les derniers, seront toujours placés *au-dessus* de boues noires très-riches en ammoniaque et en matières organiques. Par le fait et d'une manière générale, les choses sont bien ainsi; mais on comprend facilement que les vents, les mouvements des vagues et surtout la répétition des mêmes effets, chaque fois que l'eau salée aura été ramenée à un moindre degré de salure par l'arrivée des eaux douces, etc., aient déterminé dans les dépôts des terrains salifères ces mélanges et ces répétitions qui frappent à première vue, quand on étudie aujourd'hui, dans des conditions convenables, les terrains salifères des anciens âges.

En rapprochant tous les faits précédents, on arrive naturellement à cette conception générale :

Un courant inférieur de vapeur d'eau arrivant de n'importe où, poussé et chauffé par n'importe quelle cause, venant à traverser ces dépôts complexes, ne pourra, sauf dans les cas cités plus bas, agir sur l'acide borique disséminé au milieu de la masse, sans agir en même temps sur l'ammoniaque et les substances organiques dont cette même masse est pénétrée; par conséquent, du moment où de l'acide borique est amené par ce courant de vapeur, cet acide doit nécessairement être accompagné d'ammoniaque et de matières organiques. Il y a plus, pour un poids donné de dépôts salifères, la quantité d'ammoniaque étant beaucoup plus considérable que celle de l'acide borique, il doit sortir d'un *suffioni*, dans un temps donné, beaucoup plus d'ammoniaque que d'acide borique; c'est exactement ce que l'expérience confirme. Dans ses belles recherches dont nous avons déjà plusieurs fois parlé, le professeur

Bechi a montré que quatre *suffioni*, situés dans le voisinage de Travale, rejetaient en vingt-quatre heures 1500 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque et 150 kilogrammes seulement d'acide borique.

Maintenant, il est à peine besoin de faire remarquer que, les sels ammoniacaux étant très-solubles et très-volatils, leur arrivée au jour pour un centre donné ira en diminuant à partir d'un certain moment, et pourra même se réduire presque à rien, tandis que l'acide borique, précisément à cause de sa faible solubilité et de sa volatilité bien moindre encore, continuera à se dégager pendant longtemps, bien qu'il finisse à son tour par diminuer et même par disparaître. On aura alors des *suffioni* qui rejetteront de l'acide borique et des sels ammoniacaux, des *suffioni* qui rejetteront de l'acide borique sans sels ammoniacaux, enfin des *suffioni* qui ne rejetteront ni acide borique ni sels ammoniacaux. Ces trois types existent en Toscane, et je ne doute pas que, si des expériences étaient instituées dans ce but, il ne fût possible de saisir la nature sur le fait, et de constater les passages, probablement par degrés insensibles, du premier groupe au second et de celui-ci au troisième.

Les faits consignés dans le Mémoire actuel et les applications que je viens d'en faire aux *lagoni* de la Toscane apportent un nouvel argument en faveur de l'origine purement sédimentaire que j'attribue à l'acide borique en Toscane et dans les lieux analogues; mais je suis loin d'être au bout de mes preuves : les Mémoires qui paraîtront prochainement en apporteront de nouvelles.

IV. *Ammoniaque dans les eaux minérales.* — Les faits généraux consignés dans l'étude précédente permettent encore de réunir un certain nombre de faits particuliers épars dans la Science, signalés par différents observateurs et à diverses époques, et de montrer qu'ils viennent naturellement prendre place dans la généralisation actuelle

dont ils ne sont que des cas particuliers. Il s'agit de la présence, dans certaines eaux minérales, de sels ammoniacaux en quantité tout à fait extraordinaire, plus que dans l'eau de la Bièvre, par exemple.

M. Boussingault. — Le premier fait de ce genre, le plus remarquable et le plus concluant, est relatif aux eaux d'Enghien, et a été signalé par M. Boussingault. Les eaux de la source sulfureuse d'Enghien proviennent du lac de ce nom situé plus haut; entre le lac et le point d'émergence, ces eaux traversent les terrains gypsifères de la formation tertiaire dans lesquels elles se minéralisent. M. Boussingault a déterminé la quantité d'ammoniaque contenue dans *un* litre d'eau du lac et dans *un* litre d'eau de la source sulfureuse. L'eau du lac a fourni $0^{mm},06$ d'ammoniaque et la source sulfureuse $5^{mm},06$, c'est-à-dire *soixante-douze* fois plus.

M. Bouis. — Plus tard M. Bouis rechercha l'ammoniaque dans un certain nombre d'eaux minérales, mais ce savant s'était proposé un but spécial : « En cherchant à me rendre compte des diverses hypothèses émises sur la formation des eaux sulfureuses, j'ai été amené à me demander s'il ne serait pas possible de fournir à la Science une donnée de plus pour cette discussion, en déterminant la quantité d'ammoniaque que les eaux naturelles peuvent contenir; car, dans mon opinion, certaines eaux naturelles devaient en être exemptes [1] ». La question était avant tout celle des eaux sulfureuses *primitives* ou *véritables,* et celle des eaux sulfureuses *accidentelles*.

M. Bouis a étudié en particulier six sources des Pyrénées sortant des terrains granitiques et trois sortant de l'horizon gypsifère de la formation tertiaire. Les six sources des Pyrénées ne renferment pas trace d'ammoniaque; les trois qui sortent des terrains gypsifères en renferment au

[1] *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences,* t. XLII, p. 1269.

contraire des quantités très-considérables : Challes (Savoie), $4^{mg},25$; Enghien, $4^{mg},06$; les Thermes, $11^{mg},96$.

Les faits exposés dans ce Mémoire nous permettent de dire pour les cas particuliers que nous venons de citer :

1° Les six sources des Pyrénées qui ne renferment pas d'ammoniaque n'en sont pas privées, parce qu'elles sont *véritables*, *primitives* ou *qu'elles sortent des granites,* mais simplement parce que leurs eaux n'ont pas traversé l'un des deux horizons salifères du trias ou de la formation tertiaire.

2° Les trois dernières sources sont au contraire très-chargées d'ammoniaque, uniquement parce qu'elles se minéralisent dans l'horizon salifère de la formation tertiaire.

3° Les mêmes raisons expliquent les résultats trouvés par M. Boussingault pour l'eau du lac d'Enghien formé par des eaux superficielles, et pour l'eau de la source sulfureuse qui a dissous les sels ammoniacaux renfermés dans les gypses qu'elle a traversés.

A ce sujet (en attendant que je traite la question avec tout le soin qu'elle mérite), je puis préciser un point de la plus haute importance pour l'étude des eaux minérales, c'est de déterminer quelles sont celles qui doivent renfermer de l'ammoniaque en quantité anormale, c'est-à-dire plus que n'en renferment les eaux des sources ordinaires.

Dans un Mémoire de Géologie hydrologique qui va paraître incessamment, je démontre en particulier que toutes les eaux minérales *salines* connues en France, dans l'Allemagne occidentale, l'Italie septentrionale et l'Espagne pyrénéenne, se minéralisent exclusivement dans les deux horizons salifères du trias et de la formation tertiaire. Je m'empresse de faire remarquer que, si j'applique ces conclusions seulement aux contrées que je viens de désigner, c'est uniquement parce qu'il ne m'a pas été donné jusqu'ici de pouvoir étendre plus loin mes observations, mais je ne

doute nullement que cette loi de formation des eaux minérales salines ne soit vraie au moins pour toute l'Europe centrale et occidentale. Au sujet de cette loi générale je dirai ici ce que j'ai déjà écrit dans un précédent Mémoire : je suis arrivé à cette conclusion générale par des études locales de l'ordre tout à fait géologique; si donc, pour certains points, ces conclusions étaient contestées, c'est à l'aide d'arguments exclusivement empruntés à la Géologie et à l'Hydrologie qu'il s'agira de les discuter.

Cette réserve faite, les résultats exposés dans le Mémoire actuel me permettent de formuler la conclusion générale suivante :

Toutes les eaux minérales nettement salines (¹) *doivent renfermer des sels ammoniacaux, souvent en quantités relativement considérables*. A ce sujet, je dirai des eaux salines en général ce que M. Boussingault dit avec tant de raison des eaux d'Enghien : « Il est possible que ce sel ammoniacal, qu'on ne signale même pas dans les plus récentes analyses, contribue pour quelque chose aux propriétés médicinales de ces eaux (²) ».

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° L'existence de l'ammoniaque dans les eaux des mers, signalée par M. Marchand et par M. Boussingault, est un fait général. J'ai reconnu sa présence dans les eaux de toutes les mers traversées par les paquebots qui naviguent entre Marseille et l'Indo-Chine. La quantité d'ammo-

---

(¹) Je prends l'expression *eaux salines* dans son acception générale, et je désigne par cette expression toutes les eaux qui sont minéralisées par des sels neutres en quantité notable : ce sont en particulier une grande partie des eaux *sulfurées calciques*, un certain nombre d'eaux dites à tort ou à raison *sulfurées sodiques*, les *eaux chlorurées*, les *eaux sulfatées* et beaucoup d'autres encore rattachées à diverses classes, mais qui, dans mon Mémoire, seront nominativement désignées.

(²) *Op. cit.*, p. 207.

niaque (AzH^3) trouvée dans 1 litre d'eau de la Méditerranée, prise à 3 lieues de la côte et complétement en dehors des influences du port de Marseille, est de $0^{mg},22$. C'est presque exactement la quantité trouvée par M. Boussingault dans 1 litre d'eau de la Manche ($0^{mg},2$). Pour les autres régions la quantité a varié de $0^{mg},13$ (golfe de Bengale : long. E., 87°55'; lat. N., 5°34') à $0^{mg},36$ (côte de la Cochinchine : long. E., 107°23'; lat. N., 14°37').

2° Quand les eaux des mers se concentrent, l'ammoniaque augmente, mais pas proportionnellement à la quantité d'eau qui s'évapore. La cause en est que, suivant la prévision de M. Boussingault, comme je m'en suis assuré, une partie de l'ammoniaque formée passe incessamment dans l'atmosphère.

3° Aux diverses périodes de concentration des eaux, il se développe des végétations variées qui tombent au fond des bassins et dont le mélange avec les vases d'origine minérale constitue une boue noire très-particulière qu'on ne retrouve que là où les eaux de mer se concentrent, boue caractérisée par cette circonstance tout à fait spéciale qu'elle renferme toujours des quantités relativement considérables de sels ammoniacaux. Ainsi ces boues prises dans l'étang de Lavalduc (dont le niveau est actuellement à $14^m,6$ au-dessous de celui de la Méditerranée) renferment à volume égal *deux cent cinquante* fois plus d'ammoniaque que l'eau de la Seine quand elle a traversé Paris, et plus de *quinze* fois la quantité contenue dans l'eau de la Bièvre qui cependant, suivant l'expression de M. Boussingault, est, à cause des nombreuses industries établies sur ses bords, plutôt un égout qu'une rivière.

4° Le groupe des gypses dans les marais salants comprend trois catégories de dépôt : 1° du gypse pur; 2° des eaux troubles avec cristaux de gypse et débris divers; 3° des boues noires renfermant peu de gypse. 1 kilogramme

de chacun de ces produits a cédé à l'eau par un simple contact pendant 24 heures :

Gypse pur........	1,6 mg (AzH^3)
Eau trouble.......	3,4
Boues noires.......	8,3

5° On retrouve dans les gisements gypsifères des terrains sédimentaires trois groupes de substances correspondant exactement aux trois précédentes : 1° gypse pur; 2° gypse *gris;* 3° boues noires. 1 kilogramme de chacune de ces trois substances traitées comme ci-dessus a donné :

Gypse pur	1,2 mg (AzH^3)
Gypse gris	6,2
Boues noires......	15,11

Les résultats précédents ont été fournis par les plâtrières de Simiane (Bouches-du-Rhône) ; mais *vingt* déterminations faites sur des gypses empruntés aux diverses régions du sud-est de la France m'ont donné des résultats du même ordre avec certaines variations pour chaque groupe :

Gypse pur.......	0,8 mg	à	3,2 mg
Gypse gris.......	2,4	à	6,2
Boues noires.....	10,6	à	18,0

Ces faits et cette concordance constituent un argument aussi nouveau qu'imprévu en faveur de l'opinion que je soutiens, l'*origine purement sédimentaire des dépôts salifères de tous les âges*.

6° La présence des sels ammoniacaux dans les gypses entraîne cette conséquence que, dans la cuisson industrielle du plâtre, il doit se dégager des sels ammoniacaux. C'est ce que l'observation a justifié, et de plus je me suis assuré que les sels ammoniacaux dégagés provenaient bien du gypse et non du combustible.

7° Désormais la question de l'ammoniaque et des matières organiques devra entrer en ligne de compte quand on voudra expliquer l'action du plâtre en agriculture. Dans quelle mesure? C'est ce que je vais essayer prochainement d'établir au moins comme approximation minimum. En attendant, je dirai que des expériences exécutées à Bechelbroun, sur une grande échelle et avec tout le soin que l'on sait, ont démontré que le plâtre *cru* avait sur la végétation une action plus efficace que le plâtre *cuit*. Ce fait m'a été signalé récemment par M. Boussingault qui a bien voulu, en outre, me donner, au sujet des complexes questions dont j'ai entrepris l'étude, les plus précieux conseils.

8° L'acide borique rejeté par les *lagoni* de la Toscane est souvent accompagné d'ammoniaque et de matières organiques. Cette association, tout à fait inexplicable quand on regarde l'acide borique comme un produit direct de l'activité volcanique, s'explique au contraire tout naturellement et devient même un fait nécessaire, si l'on admet, comme je le fais, que l'acide borique existe dans les terrains salifères des *lagoni*, et que le rôle des agents volcaniques est un rôle purement mécanique. Dans tous les cas, les faits exposés dans le Mémoire actuel apportent un nouvel argument en faveur de la probabilité de ma conception, et cet argument est loin d'être le dernier.

9° M. Boussingault a signalé ce fait extraordinaire que l'eau du lac d'Enghien ne renferme que $0^{mm},07$ d'ammoniaque par litre, tandis que la source sulfureuse alimentée par l'eau de ce lac en renferme $5^{mm},06$, c'est-à-dire *soixante-douze* fois plus. M. Bouis a constaté plus tard que certaines sources sulfureuses ne renfermaient pas trace d'ammoniaque, tandis que d'autres en renfermaient des quantités considérables. Dans l'opinion de M. Bouis ces faits se rattachent à la grande question des eaux sulfureuses *naturelles, véritables* ou *primitives,* et des eaux sul-

fureuses *accidentelles*. Les eaux minérales qui n'ont pas fourni d'ammoniaque à M. Bouis n'ont pas donné de résultat négatif, parce qu'elles sont *naturelles, véritables* ou *primitives*, ni parce qu'*elles sortent des granites*, mais simplement parce que leurs eaux n'ont pas traversé l'un des deux horizons salifères du trias ou de la formation tertiaire. L'eau du lac d'Enghien, presque privée d'ammoniaque, en renferme au contraire des quantités relativement considérables quand elle émerge à la source sulfureuse; cela tient uniquement à ce que, pour aller du lac au point d'émergence, les eaux traversent les gypses où elles dissolvent les sels ammoniacaux que ceux-ci renferment. Il en est encore exactement de même pour les trois sources ammoniacales de M. Bouis, elles renferment de l'ammoniaque, parce qu'elles se minéralisent dans l'horizon salifère de la formation tertiaire.

10° Comme je l'ai déjà dit ailleurs, et comme j'en apporterai incessamment les preuves *géologiques*, toutes les eaux minérales salines se minéralisent exclusivement dans deux horizons salifères du trias et de la formation tertiaire; ces deux horizons, ce Mémoire l'établit, renferment toujours des quantités notables de sels ammoniacaux. Nous arrivons naturellement à cette conclusion générale : *Toutes les eaux minérales nettement salines doivent renfermer des quantités anormales de sels ammoniacaux, que ces eaux soient sulfureuses ou non sulfureuses, qu'elles soient thermales ou qu'elles ne le soient pas.*



SUR UNE NOUVELLE FORME DE THERMOMÈTRE A AIR;

PAR M. J.-M. CRAFTS.

Les progrès de la Chimie organique dans ces dernières années ont été marqués par la découverte d'un grand

nombre de corps nouveaux, mais trop souvent on a passé si hâtivement d'une découverte à une autre que la Science a été quelquefois plutôt embrouillée qu'enrichie par la connaissance de composés dont les propriétés physiques et chimiques ont été peu étudiées; parmi les lacunes de cette espèce, on peut remarquer surtout l'absence presque complète de déterminations des points d'ébullition, quand ceux-ci dépassent 340 degrés. Ce n'est pas que ces points ne fussent pas utiles pour préciser les caractères, quelquefois assez mal définis de corps, tels, par exemple, que les produits de condensation de la benzine; c'est plutôt à cause du manque absolu d'un appareil thermométrique pour les hautes températures, qui puisse fonctionner avec de petites quantités de substance; et il n'arrive pas souvent aujourd'hui qu'un chimiste ait sous les mains une quantité considérable d'une substance nouvelle dans un état parfait de pureté.

On a essayé, ainsi qu'il suit, de combler cette lacune dans nos instruments de laboratoire par une forme nouvelle du thermomètre à air.

C'est le thermomètre à air de Regnault ou de Jolly qui sert pour mesurer les températures au-dessus de 340-350 degrés, et son emploi est sans difficulté quand il s'agit d'expériences faites dans un laboratoire de Physique sur des corps comme l'eau, le mercure ou le soufre; mais il faut modifier considérablement cet instrument pour qu'il puisse devenir utile pour les opérations ordinaires d'un laboratoire de Chimie.

M. Berthelot a étudié la question dans ce sens et l'a parfaitement résolue dans les conditions qu'il s'est posées, par un appareil très-ingénieux, qui combine autant que possible les avantages du thermomètre à volume constant avec ceux du thermomètre à index mobile.

L'appareil de M. Berthelot, ou l'une des modifications proposées par M. Pfaundler, nous donne le meilleur in-

strument que l'on peut construire en partant du principe qu'ils ont adopté; mais il ne sert pas avec une faible quantité de substance, puisque le réservoir qu'il faut chauffer dans le thermomètre de M. Berthelot a une capacité de 4 centimètres cubes, ce qui exige un vase très-grand pour la distillation, et aussi dans les distillations fractionnées cette masse d'air ne peut pas prendre assez vite une température qui change rapidement. Il faut aussi remarquer que le frottement dans la tige de ce thermomètre, qui a $\frac{1}{5}$ de millimètre de diamètre, est très-considérable et empêche la colonne de mercure de correspondre immédiatement avec les changements de température.

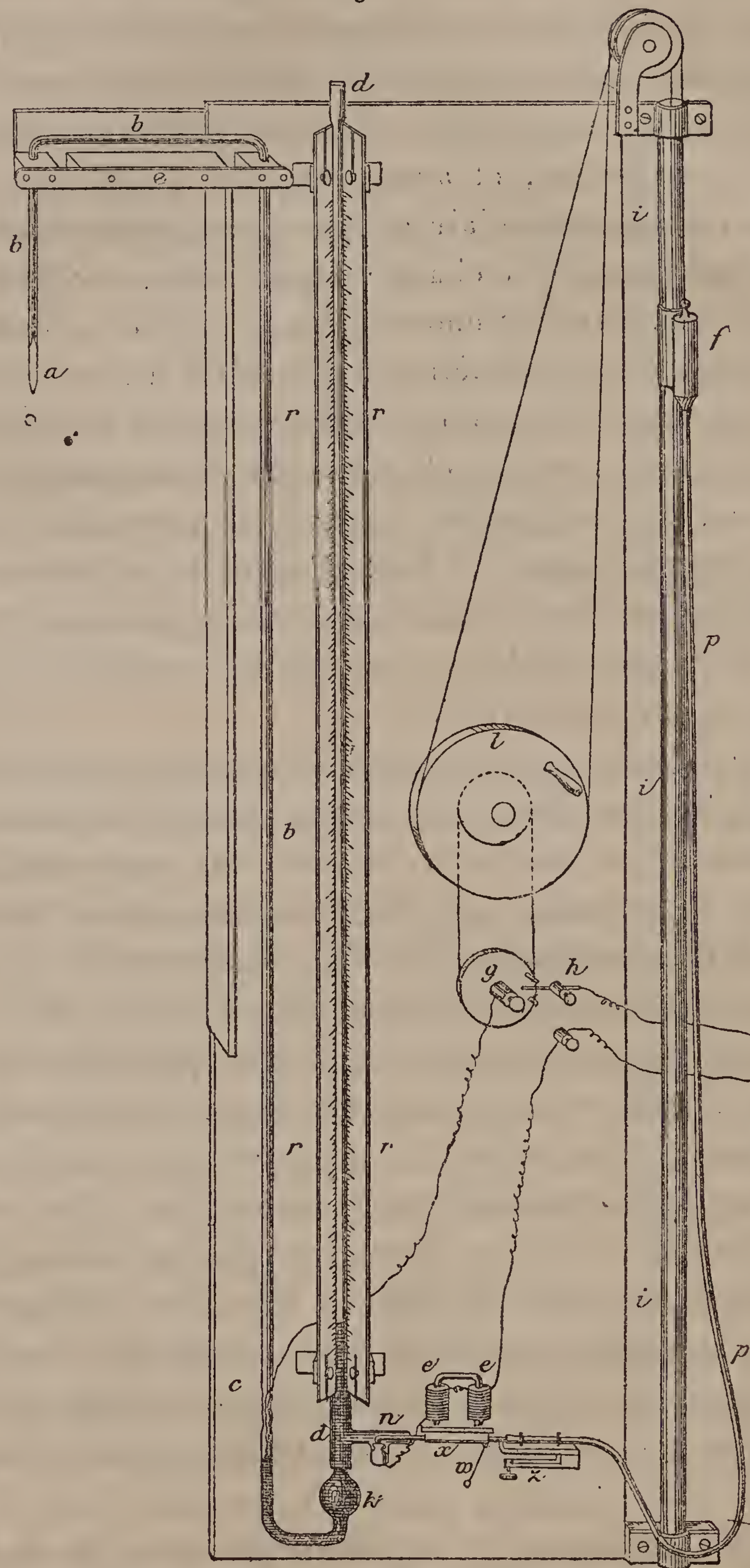
Si donc on veut perfectionner le thermomètre à air à l'usage des chimistes, il faut diminuer de beaucoup la capacité du réservoir chauffé, tout en augmentant le diamètre de la partie de la tige où les oscillations de la colonne de mercure ont lieu.

Pour atteindre ces deux buts, il faut sacrifier en partie la simplicité de construction; mais, quoique le maniement du thermomètre que l'on va décrire soit moins facile que celui de l'instrument de M. Berthelot, il ne présente aucune difficulté sérieuse, et une expérience de plus de six mois m'a convaincu qu'une fois que l'on en a pris l'habitude, cet instrument sert très-bien pour faire des distillations fractionnées et pour prendre en général les points d'ébullition; il a même l'avantage sur le thermomètre à mercure que les indications ne varient que d'une quantité négligeable, suivant qu'une partie plus ou moins grande de la tige est chauffée. En effet, si l'on veut corriger cette erreur et se rendre compte de la dilatation du verre dans un thermomètre à mercure, l'opération exige un soin particulier et des quantités arbitraires entrent dans le calcul.

La *fig.* 1 explique la disposition générale du thermomètre, qui est analogue à celui de Jolly; mais il est à

volume absolument constant, et au lieu de chercher en

Fig. 1.

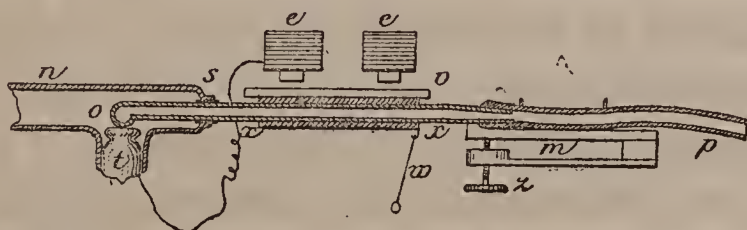


tâtonnant le moment où le mercure arrive à un point

fixe pour arrêter le mouvement de la colonne, ce travail est fait automatiquement par l'électricité.

On n'a pas besoin d'insister sur l'exactitude avec laquelle on peut préciser, au moyen d'un aimant, le moment d'un contact électrique; mais on a trouvé quelque difficulté à faire travailler l'électro-aimant pour fermer un robinet, de manière que la colonne de mercure s'arrête nettement à l'instant même du contact, et marque ainsi par sa hauteur la pression exercée sur le gaz dans le thermomètre. En effet, ce n'est qu'à des distances très-petites que l'aimant travaille avec la force nécessaire, et il faut employer un robinet d'une disposition particulière. On réussit assez

Fig. 2.



ien à le construire en acier et en laissant échapper un ressort au moyen de l'électricité; mais, après beaucoup d'essais de ce genre, je me suis arrêté à un petit instrument, très-facile à construire, en verre, qui répond encore mieux à ce besoin, et qui se maintient en bon état dans un laboratoire de Chimie, où les robinets en acier sont vite détruits par les vapeurs.

Il soutient sans fuite, pendant des mois, une pression de plus d'un mètre de mercure, et en le modifiant légèrement il pourrait résister à des pressions bien plus fortes encore.

La *fig.* 2 représente, au tiers de grandeur naturelle, une section de ce robinet qui est marquée nx, sur la perspective *fig.* 1. Le mercure arrive par le tube x et s'écoule par une très-petite ouverture o. La partie inférieure de l'extrémité de x est rodée de manière à pouvoir s'appliquer

comme une valve contre un tampon en verre t, qui est couvert à sa partie supérieure par une feuille de caoutchouc. Ce tampon est ajusté dans le tube n avec du mastic, et à côté passe un fil de platine pour établir un contact électrique avec le mercure dans le tube n.

Le tube x est fixé dans n au moyen d'un petit bout de tube en caoutchouc s' qui, tout en fermant hermétiquement l'espace annulaire entre les deux tubes, permet à x un mouvement facile, pourvu qu'il ne dépasse pas certaines limites. Il ne faut, en effet, qu'un changement de position de $0^{mm},1$ de la partie o du tube x pour ouvrir ou fermer complétement le robinet, et comme le diamètre de l'ouverture o est très-petit, et par conséquent la pression du mercure faible, il ne faut que peu de force pour mettre en jeu le robinet, et la force est exercée entre des surfaces très-rapprochées, conditions qui favorisent singulièrement l'emploi de l'électro-aimant. La pièce en fer doux ν est soudée sur un tube en cuivre, qui est mastiqué solidement sur xx, et le jeu du robinet est limité par la position de l'aimant qui l'arrête d'un côté et de l'autre par une vis z, qui fait avancer la plaque m. Cette plaque sert aussi à soutenir en partie le tube en caoutchouc p. Le tube x est attiré vers la vis z par une petite bande en caoutchouc w, qui constitue un ressort dont on peut à volonté changer la force en tournant le bouton w. Ainsi, quand le courant ne passe pas dans les bobines, le bout du tube x repose sur m, le robinet reste ouvert et l'écoulement du mercure se règle très-exactement par la position de la vis z, qui, du reste, permet de fermer entièrement le robinet. Aussitôt que le courant passe, la surface rodée de x est fortement appuyée sur le tampon t, et l'ouverture o est fermée [1].

---

[1] Un robinet semblable a été adapté avec succès à un appareil pour l'analyse des gaz qui sera décrit plus tard ; seulement, pour les pressions

On voit sur la *fig.* 1 que le tube x est mis en communication avec le vase f, qui contient le mercure par un tube en caoutchouc p ; ce tube a été fait en caoutchouc noir; il a un diamètre intérieur de 1 millimètre, et l'épaisseur de ses parois est de 2 millimètres. Le tube i, qui sert de guide au vase f, laisse glisser dans son intérieur un contrepoids, un peu plus lourd que f, de sorte que la roue l sur laquelle passent les cordes du contre-poids et du vase f a une tendance à tourner dans le sens qui soulève f, mais elle est empêchée par le frottement de tourner toute seule.

Pendant que le vase f monte, ou qu'il est en repos, une des épingles plantées sur la plaque métallique g est appuyée contre la tige h et un contact électrique est établi, qui permet au courant de passer de h le long du fil que l'on voit sur le dessin jusqu'à c ; c est un morceau de fil de platine qui est soudé dans le tube capillaire bb, et quand le mercure dans le manomètre est en contact avec ce fil, le courant passe à travers la colonne de mercure pour sortir en n et pour traverser ensuite l'aimant, qui ferme le robinet en attirant la pièce en fer doux. Les deux fils de la pile sont vissés en h et dans le bouton en dessous.

Derrière l se trouve une petite poulie qui tourne avec l et qui est liée par une bande en caoutchouc avec une poulie semblable derrière la plaque g. Cette dernière poulie n'est pas fixée sur la plaque g, mais elle la fait tourner par son frottement, de sorte que, quand la roue l tourne dans le sens contraire pour faire descendre le vase f, la plaque tourne avec elle. Elle écarte alors l'épingle métallique et elle appuie contre h une autre épingle insolée. Cette disposition a pour but de rompre le contact, afin d'ouvrir le

---

qui dépassent 1 mètre de mercure et pour un écoulement plus rapide il convient plutôt de faire du tampon en caoutchouc la pièce mobile, qui est attirée par l'aimant, afin de pouvoir attacher un tube plus lourd en caoutchouc au jet qui devient alors immobile.

robinet et de laisser écouler le mercure chaque fois que le vase *f* descend.

Le thermomètre proprement dit se compose de la pièce *abc* qui est mastiquée dans le tube manométrique *dn*; c'est la seule partie fragile de l'appareil, et l'on peut en remplir plusieurs avec du mercure et les tenir prêts à servir en cas d'accident.

Dans l'instrument qui a servi à la plupart des expériences suivantes, cette partie consiste en un tube capillaire de 839 millimètres de longueur depuis *c* jusqu'à *a*. Il est terminé par une ampoule de 41 millimètres de longueur. La capacité de l'ampoule augmentée d'une partie du tube capillaire ayant 60 millimètres de longueur, c'est-à-dire de la portion ordinairement chauffée, est de $0^{cc},75$; la capacité du restant du tube capillaire jusqu'à *c* égale $0^{cc},023$. Ce tube capillaire est soudé sur un autre d'un diamètre plus considérable et muni d'un réservoir qui permet de le remplir commodément. C'est une condition absolument essentielle du bon fonctionnement du thermomètre, que le fil de platine *c* soit introduit au point où le tube commence à devenir capillaire, et dans le thermomètre en question l'espace conique compris entre le fil *c* et 3 millimètres au-dessus est de $0^{cc},0005$ seulement. Dans d'autres formes de l'instrument, où l'on avait laissé une chambre plus considérable au-dessus de *c*, non-seulement on avait un volume plus grand de gaz, qui pouvait changer indépendamment de la température que l'on voulait mesurer; mais, inconvénient bien plus grave encore, le volume du gaz qu'il fallait chasser dans l'ampoule à travers le tube capillaire était si fort que la pression au fil *c* n'égalait pas toujours celle du gaz dans l'ampoule, et l'on obtenait des résultats peu concordants. Pour cette cause on ne doit pas donner un diamètre trop fort à la partie du tube voisine de *c* où les oscillations du mercure ont lieu. Dans l'instrument que l'on vient de décrire, le diamètre de l'espace conique au point où est

introduit le fil *c* est de $0^{mm},9$ et il s'élargit en dessous à $1\frac{1}{2}$ millimètre. On peut se convaincre par les chiffres donnés plus loin qu'en prenant les précautions nécessaires l'erreur maximum d'une détermination de pression ne dépasse pas $\frac{2}{5}$ de millimètre, ce qui correspond à un peu plus de $\frac{1}{5}$ de degré, pourvu que les conditions de température restent absolument les mêmes.

On a choisi l'hydrogène au lieu de l'air pour remplir le thermomètre ; d'abord parce qu'il prend plus vite la température de son milieu, et ensuite parce qu'il se produit une étincelle chaque fois que le contact entre le mercure et le fil *c* est rompu, et l'on pouvait craindre une oxydation par l'air du mercure, qui pouvait salir celui-ci et boucher le tube capillaire.

Pour remplir le thermomètre *abc*, dont la forme est suffisamment indiquée par le dessin en perspective, on le pose horizontalement, on met une petite quantité de mercure dans le réservoir qui communiquera plus tard avec le manomètre *dn*. On le relie au moyen d'un tube à deux branches, avec deux robinets, d'un côté avec une machine pneumatique, de l'autre avec un appareil à hydrogène, et on le remplit et le vide une quarantaine de fois, en ouvrant et fermant successivement les deux robinets. Cette opération dure à peu près vingt minutes, et pendant ce temps on chauffe fortement toutes les parties du thermomètre pour le sécher. L'hydrogène est séché avec soin dans des tubes à chlorure de calcium et à acide phosphorique anhydre.

A la fin on pose le thermomètre verticalement, de manière que le mercure dans le réservoir empêche l'entrée d'air, et l'on achève de remplir ce réservoir de mercure ; cette opération faite, on peut garder indéfiniment le vrai thermomètre *abc* en prenant la précaution de ne pas laisser écouler le mercure dans l'ampoule *a*. Quand il doit servir on l'adapte avec du mastic à la partie manométrique de l'appareil, dans la position que l'on voit sur la *fig.* 1 ;

on remplit le manomètre de mercure, on chauffe l'ampoule *a* à 100 degrés et l'on aspire par le tube *d*, afin de retirer du thermomètre assez d'hydrogène pour que le mercure arrive à une hauteur commode dans le manomètre au moment où il affleure le fil *c*. On prend 100 degrés pour le zéro du thermomètre et l'on rapporte toutes les autres températures à ce point, pour obtenir les autres points fixes.

On détermine les pressions qui correspondent aux points d'ébullition du mercure et du soufre, et d'après ces déterminations on peut facilement construire une échelle. A côté du tube manométrique *d* se trouvent deux échelles qui sont mobiles comme dans le thermomètre de M. Berthelot, dont l'une est divisée en millimètres et sert à mesurer la pression, l'autre porte une graduation arbitraire pour chaque thermomètre, et donne les degrés qui correspondent avec les pressions.

Dans le thermomètre dont on vient de donner les dimensions, 1 degré correspond à une différence de pression de près de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre. Comme la pression peut varier avec le baromètre et avec la température du volume du gaz qui n'est pas échauffé, on doit avant chaque expérience ajuster l'échelle pour compenser les variations de ces données, ce qu'on fait le plus commodément en chauffant l'ampoule à 100 degrés, et en mettant le zéro de l'échelle au niveau du mercure dans le tube *d*. Il est à noter que ce point fixe monte ordinairement d'un degré après que l'ampoule et la partie de la tige exposée à la chaleur ont été chauffées pendant quelques minutes à de hautes températures, pour retomber ensuite quand le thermomètre reprend la température ordinaire; ainsi, pour des déterminations exactes, il faut répéter à la fin la détermination du point fixe.

La plus grande partie de la tige est protégée contre la chaleur par un double écran que l'on voit sur le dessin,

et il faut que toute la tige change de température, de 30 degrés pour faire une erreur de 1 degré dans les indications du thermomètre. La source d'erreur est plutôt la même que dans les thermomètres à mercure, c'est-à-dire qu'une partie indéterminée de la tige est exposée directement à la chaleur, mais on voit que cette erreur est beaucoup moins importante, parce qu'elle ne dépasse pas 1 degré à 450 degrés et qu'elle est susceptible d'une correction facile.

Il est possible aussi que la condensation de l'hydrogène sur la surface de l'ampoule et dans le tube capillaire soit un facteur appréciable dans l'erreur dont on a parlé.

La partie *abc* est faite en verre et non pas en cristal, pour pouvoir supporter une température de 500 degrés. Le verre a aussi l'avantage d'être beaucoup moins fragile que le cristal.

Le volume du thermomètre qui n'est pas chauffé est nuisible pour la raison que l'on vient d'expliquer et aussi parce que les divisions qui correspondent à 1 degré de température sont d'autant plus éloignées d'être égales, que ce volume est considérable par rapport à celui de l'ampoule, et la seule raison de prendre une tige aussi longue que 839 millimètres est de se garantir contre l'entrée du mercure dans l'ampoule dans le cas où, après l'avoir chauffée, on la laisse refroidir sans faire descendre le vase *f*, pour diminuer la pression dans le tube *d*.

En faisant attention à cela, on peut diminuer de moitié ou des deux tiers la longueur de la tige pour avoir un thermomètre normal encore plus exact.

Le rapport entre la température et la pression est déterminé par l'équation

$$\frac{p}{\mathrm{T}} = \frac{h(\alpha - \beta)}{1 + \frac{v}{\mathrm{V}}\frac{(1+\beta t)}{(1+\alpha t)} + \alpha \mathrm{T}\frac{v}{\mathrm{V}}\frac{(1+\beta t)}{(1+\alpha t)} + \mathrm{T}\beta}.$$

Dans les expériences qui suivent on a pris comme point

de départ le point d'ébullition de l'eau comme étant plus commode à déterminer à chaque instant que le vrai zéro, et les valeurs de l'équation deviennent :

p hauteur de la colonne de mercure au-dessus du point qui correspond avec 100 degrés ;

T température de l'ampoule au-dessus de 100 degrés ;

h force élastique du gaz à 100 degrés en millimètres de mercure. Dans le thermomètre en question h égale la hauteur barométrique 767,0, moins la hauteur de c, au-dessus du zéro de l'échelle égale à 120 millimètres, moins la dépression capillaire à $c = 10^{mm},5$; donc $h = 636^{mm},5$;

α coefficient de dilatation de l'hydrogène à partir de 100 degrés.

β coefficient de dilatation du verre entre 100 et 350 degrés.

v volume de la tige qui n'est pas chauffée ;

V volume de l'ampoule et de 60 millimètres de la tige que l'on peut considérer comme prenant approximativement la température de l'ampoule $\frac{v}{V} = \frac{1}{32,86}$;

t température du laboratoire au-dessous de 100 degrés égale $(20 - 100^{\circ}) = -80^{\circ}$.

En introduisant ces constantes dans l'équation ci-dessus, on trouve pour les rapports des variables :

Entre 100 et 350 degrés,

$$\frac{p}{T} = 1,583 ;$$

entre 100 et 440 degrés,

$$\frac{p}{T} = 1,565.$$

Ces rapports restent sensiblement constants quand les valeurs de T ne s'écartent que très-peu de 350 et 440, et,

en trouvant des valeurs pour p correspondant sensiblement à ces températures, on peut facilement calculer la température exacte.

Plusieurs expériences d'ébullition du mercure dans un vase d'acier ou de verre ont donné la valeur de $p = 405^{mm}$.

Si l'on divise cette valeur par 1,583, on obtient pour le point d'ébullition du mercure 355°,8.

On indique ordinairement le chiffre 350 degrés pour le point d'ébullition du mercure; mais, suivant les déterminations de Regnault, la tension de vapeur de mercure égale 767 millimètres à une température voisine de 357°,5.

De la même manière, avec le soufre bouillant, en mettant l'ampoule dans la vapeur très-près de la surface d'ébullition du liquide, p égale 536^{mm}. Si l'on divise ce nombre par 1,565, on a pour le point d'ébullition du soufre 442°,0.

Ce n'est qu'en chauffant toujours de la même manière, et en posant le thermomètre à la même hauteur au-dessus du liquide, que l'on obtient des résultats constants avec le soufre, parce que le liquide en ébullition se surchauffe très-notablement (ce qui n'est pas le cas pour le mercure), et l'ébullition paraît un phénomène très-compliqué, ce qui rend ce corps peu propre à des usages thermométriques. Cependant on ne saurait pas remplacer le mercure et le soufre comme bases d'une échelle thermométrique empirique, et la facilité de leur emploi me décide à m'en servir, au moins provisoirement, comme l'a fait M. Berthelot pour son thermomètre.

Sans avoir la prétention de fixer définitivement avec mon thermomètre 355°,8 et 442 degrés comme les vrais points d'ébullition du mercure et du soufre, j'ai préféré prendre la différence qui correspond à ces valeurs (86°,2) au lieu de prendre 90 degrés comme le fait M. Berthelot, pour construire l'échelle, parce qu'elle est en rapport avec les autres valeurs que donne le thermomètre entre 100 et

350 degrés et 100 et 440 degrés; même en admettant que l'on se trompe de quelques degrés dans cette valeur, l'erreur a peu d'importance pour la détermination de points d'ébullition voisins de ceux du mercure et du soufre, et il se trouve par hasard que toutes les dénominations suivantes sont dans ce cas.

Tout en me réservant le droit de revenir sur ce sujet et de corriger s'il le faut les résultats des expériences, je me suis servi provisoirement d'une échelle fondée sur les données ci-dessus.

Il est évident que l'on pourrait dresser une courbe d'après les nombres obtenus par les expériences et par le calcul, mais je me suis contenté pour le moment de diviser en 86,2 parties égales la différence (131 millimètres) entre les valeurs de p que l'expérience a données pour les points d'ébullition du mercure et du soufre, ce qui donne pour chaque degré une longueur de 1,52 sur l'échelle.

Chaque nouveau point d'ébullition est comparé avec celui du mercure ou du soufre, suivant qu'il est plus rapproché de l'un ou de l'autre.

La table suivante fait voir combien un échelle à degrés égaux s'écarte de celle qu'on obtient en se rendant compte des variations suivant la température dans le rapport $\frac{p}{T}$.

Valeurs approximatives de 1 degré.

Entre 100° et 186°.......	1^{mm},61
Entre 186 et 272.......	1,58
Entre 272 et 356.......	1,55
Entre 356 et 440.......	1,52

Dans les expériences qui suivent, l'erreur maxima des résultats ne dépasse pas 2 degrés, même en admettant que le chiffre 86°,2 doive être remplacé par 90 degrés,

et chaque opération répétée sur la même substance dans les mêmes conditions donne des résultats qui ne varient plus de 0°,5.

En résumé, le thermomètre est à volume absolument constant. Ce volume se compose de deux parties : V qui est chauffé et v qui est un espace nuisible. On cherche à diminuer autant que possible le rapport $\frac{v}{V}$. Chaque détermination de température consiste à élever le vase qui contient le mercure, de manière qu'il coule lentement, et à observer la hauteur de la colonne dans le manomètre d, après que le contact électrique a eu lieu en c et que le robinet s'est fermé. Le mercure ne quitte pas facilement le fil de platine c quand la température s'élève, et pendant une distillation il faut fréquemment baisser le vase f, assez pour que le mercure quitte le fil c, et ensuite l'élever pour faire une nouvelle observation de pression. Cette opération dure environ quinze secondes, et l'on peut la répéter assez souvent pour se rendre compte de la marche d'une distillation fractionnée. Les chiffres que l'on obtient dans des déterminations successives doivent être identiques ou bien se ranger dans une courbe régulière ascendante; et dans quelques-unes des expériences suivantes, je cite toutes les observations en millimètres, pour donner une idée de la marche régulière de l'appareil.

On a pris les points d'ébullition des substances suivantes :

Anthracène pur. — 15 degrés plus bas que le point d'ébullition du mercure (baromètre $= 755^{mm}$) ; une autre détermination, avec un thermomètre moins exact, avait donné 14 degrés plus bas que le mercure. Ce thermomètre, pour lequel le rapport $\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$, sera appelé n° 2.

Anthraquinone. — Ce corps, après purification par des distillations fractionnées avec le thermomètre, a un point

d'ébullition de 17°,2 plus haut que le mercure (baromètre = 758^{mm}, 5).

Une détermination avec le thermomètre n° 2 avait donné 18 degrés plus haut que le mercure. Un *hydrocarbure* $C^{17}H^{16}$, obtenu par MM. Ador et Rillet (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 399) en chauffant l'acétone du xylène CO $(C^8H^9)^2$, distille en grande partie de 20 à 23 degrés plus haut que le mercure (baromètre = 754^{mm}). Les points de fusion de la première et de la dernière partie du produit distillé ne variaient que de 2 degrés.

Phénone de l'acide phtalique $C^6H^4(CO\,C^6H^5)^2$. — Ce corps a été obtenu par M. Friedel et moi et nous continuons son étude. Il est peut-être identique avec un corps ayant la même composition, découvert par M. Zincke, quoique les caractères physiques ne correspondent pas entièrement.

A une première distillation, ce corps passe presque entièrement de 17 à 21 degrés plus bas que le point d'ébullition du soufre; mais ses caractères physiques changent notablement avec la distillation, et, en répétant plusieurs fois l'opération, on voit qu'il se décompose à la longue en eau et en un hydrocarbure. Cet hydrocarbure, qui sera décrit plus tard, a été purifié par un nombre de distillations fractionnées. Il cristallise plus facilement que le phénone, et il bout plus bas.

Disulfure de diphénylène. — M. Friedel et moi, nous avons préparé, par l'action du soufre ou du chlorure de soufre, sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, une quantité considérable du corps cristallin $(C^6H^4)^2S^2$, découvert par M. Stenhouse (1) en 1868, et étudié aussi par M. Graebe (2) en 1874 et 1875.

---

(1) Stenhouse, *London Roy. Soc. Proc.*, t. XVII, p. 62.
(2) Graebe, *Ann. der Chem.*, t. CLXXIV, p. 185; t. CLXXIX, p. 178.

Ce corps, lavé à la potasse et purifié par des cristallisations dans l'alcool, et par des distillations fractionnées, bout, d'une manière très-constante, de 8 à 9 degrés plus haut que le mercure (hauteur barométrique $= 765^{mm}$). Il fond à 154 degrés avec correction.

On trouvera ci-dessous toutes les déterminations de pression faites pendant la distillation d'une vingtaine de grammes de ce produit.

La hauteur de la colonne de mercure, au-dessus du point qui correspond à l'ébullition de l'eau, était de $416^{mm},5$, quand la distillation avait à peine commencé. Les autres observations étaient

417,0, 417,0, 417,5, 417,7, 418,0, 418,5.

Différence... $1^{mm},5 = 1^{o}$.

A la fin, le mercure a monté à 420, 421, 423 millimètres, pendant la distillation d'une petite quantité de substance, mais les vapeurs étaient évidemment surchauffées.

Une autre préparation de la même substance a donné une série analogue de déterminations, variant entre $415^{mm},5$ et 419 millimètres.

La sulfone, qui est le produit de l'oxydation de ce corps par l'acide chromique en dissolution dans l'acide acétique, distille, en se décomposant en grande partie, de 2 à 10 degrés plus haut que le soufre.

Le *tétraphénylméthane* $C(C^6H^5)^4$, découvert par M. Friedel et moi et préparé par l'action du chlorure de carbone sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, après avoir été purifié par des cristallisations dans l'alcool et par des distillations fractionnées, distille de 2 à 1 degré plus bas que le mercure (baromètre $= 754^{mm}$).

Voici toutes les déterminations de pression, faites pendant une distillation :

402,0, 402,5, 402,8, 403, 403,2, 403,5.

On s'occupe en ce moment de l'étude d'autres corps nouveaux ayant un point d'ébullition élevé, et l'on espère pouvoir bientôt donner une liste plus complète de ces déterminations.

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU GLUCINIUM;

Par MM. L.-F. NILSON et OTTO PETTERSSON.

Nous venons d'achever la première partie d'une étude étendue sur des éléments qu'on n'a pas encore réussi à isoler ou dont les données trouvées par d'autres expérimentateurs sont contradictoires. Nous nous bornerons à présent à donner une description de la préparation du glucinium et de sa chaleur spécifique.

Nous avons commencé nos recherches par l'étude de ce métal, parce que son poids atomique est encore très-problématique.

Dans ses sels, le glucinium présente certaines analogies avec les éléments du groupe d'aluminium, certaines avec les métaux du groupe de magnésium ; mais on chercherait en vain à en tirer une preuve décisive pour l'atomicité vraie du métal. La solution de cette question dépend ainsi de la détermination de la chaleur spécifique du métal même.

La préparation du glucinium est entourée de grandes difficultés. Tous nos efforts pour isoler le métal de sa combinaison avec le chlore par la voie électrique ont complétement échoué, parce que le chloride du glucinium fondu ne laisse pas passer les courants électriques, pas même les plus puissants; de la solution aqueuse de ce sel on

n'obtient que l'oxyde hydraté par le courant électrique, même en employant le mercure comme pôle négatif.

Alors il ne nous resta d'autre ressource pour isoler cet élément que celle déjà adoptée par MM. Wöhler et Debray au moyen de l'action réductrice que le potassium ou le sodium exerce sur son chlorure.

Nous commençâmes en faisant l'expérience comme M. Debray. Sa méthode est trop connue des chimistes pour qu'il soit nécessaire de la rappeler ici; il faut seulement remarquer que nous employions une nacelle de platine au lieu d'alumine et de chaux. Le résultat fut une substance très-impure, contenant une petite quantité de métal, en parties très-divisées, mêlée avec des matières étrangères, venant de la nacelle et du tube de verre. Après la réaction, on trouve les parois du tube et la nacelle fortement attaquées. Cette méthode ne donnant que de trop petites quantités de la substance divisée, tellement impure, qu'on ne peut en examiner les qualités physiques du métal, nous avons imaginé un procédé nouveau par lequel nous avons réussi à obtenir de grandes quantités de glucinium dans l'état cristallisé. L'observation que le fer n'est pas attaqué par le chloride du glucinium ou par le sodium nous a conduits à préparer le glucinium dans un vaisseau de ce métal. Dans un cylindre (1) massif de fer doux on creusa un trou (2) qu'on pouvait fermer presque hermétiquement par une grosse vis de pression, et dans ce creuset on introduisit ensuite des quantités convenables du chlorure et de sodium privé de l'huile de naphte. Ensuite, il fut fermé et chauffé au rouge dans un fourneau.

La réaction se fait complétement dans ces circonstances favorables. L'opération terminée et le creuset refroidi, on

---

(1) Diamètre, 70 millimètres.
(2) Diamètre, 35 millimètres; profondeur, 110 millimètres.

trouve à la place du chloride et du sodium une matière, composée de sel marin et de glucinium. Après le lavage de cette masse à l'eau, le métal réduit reste en paillettes brillantes, ou en dendrites cristallisés, ou quelquefois en petits globules.

Le glucinium ainsi préparé est un métal grisâtre, de couleur d'acier ou d'étain, et très-léger. Sa densité est égale à 1,9101 à zéro C. Il est dur et offre une grande tendance à cristalliser. Fondu en globules, le métal se casse sous le marteau ; il n'entre pas en fusion à la température où le sel marin se volatilise facilement. Il n'éprouve aucun changement dans l'air. Soumis à une haute température dans un courant d'oxygène, il est aussi inaltérable au rouge. La vapeur de soufre est sans action sur lui. Dans la flamme oxydante de la lampe le métal se recouvre d'une couche d'oxyde, sans donner lieu à un phénomène d'ignition. Il n'agit pas sur l'eau, ni à la température ordinaire, ni à chaud. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, ainsi que l'hydrate de potassium ou de sodium, sont décomposés par le glucinium ; il se dégage de l'hydrogène, très-vivement à chaud ; l'acide azotique l'attaque plus lentement. Le métal donne ainsi un résidu fort petit et insoluble, qui consiste en acide silicique. Il contient d'ailleurs un peu de fer et de glucine. Chauffé dans un courant de chlore sec et pur, il brûle avec un vif éclat et produit ainsi des cristaux blancs de son chlorure, un sublimé rouge de chlorure ferrique et un reste blanc de glucine, fixe et inaltérable au chlore. Les traces de l'acide silicique que ce métal contient ainsi viennent de l'action du chlorure de glucinium sur le tube de verre, qui se recouvre au rouge d'une couche blanche de silice et de glucine. Quant à la présence du fer et de la glucine, on pouvait s'y attendre, en conséquence du mode de préparation du métal.

L'analyse du métal nous donne les résultats suivants :

I. $0^{gr},2013$ du métal, dissous dans l'acide azotique, donnaient un reste insoluble de $0^{gr},002$ de silice, et la solution évaporée et calcinée $0^{gr},508$ d'un mélange de glucine et d'oxyde ferrique.

II. $0^{gr},3932$ du métal, dissous dans l'acide sulfurique étendu, dans une atmosphère d'acide carbonique, consommaient ensuite $1^{cc},40$ d'une solution de permanganate de potassium, dont 100 centimètres cubes correspondaient à $0^{gr},5873$ de fer.

III. $0^{gr},1772$, chauffés dans une nacelle de platine dans le chlore parfaitement sec et pur, donnaient un reste de glucine, de silice, de platine très-divisé pesant 0,295. Fondu avec du bisulfate de potassium, il reste une quantité insoluble de silice et de platine qui pèse $0^{gr},0118$. La glucine dissoute s'élève ainsi à 0,0177 et une détermination directe donne $0^{gr},0165$.

Par conséquent, la substance est ainsi composée :

Acide silicique.......	0,99
Fer................	2,08
Glucine............	9,991
Glucinium..........	86,944
	100,00

Calculant la quantité d'oxydes que devaient donner $0^{gr},2013$ d'un métal ainsi composé, on trouve :

Acide silicique.........	0,00200
Oxyde ferrique.........	0,00598
Glucine...............	0,2011
Glucine par le glucinium.	0,47938
	0,50747

Selon l'analyse I, la quantité trouvée par l'expérience est $0^{gr},5100$.

La densité de ce métal impur a été trouvée égale à 1,9101. Sa composition connue, on peut cependant calculer que la densité du glucinium pur serait égale à 1,64

(la densité de la silice est 2,3 ; celle du fer, 7,5 ; celle de la glucine, 3,0).

Cette partie de nos recherches était déjà achevée au commencement de l'année dernière ; mais la détermination de la chaleur spécifique que nous nous étions proposé de faire avec le calorimètre à glace de Bunsen restait encore. Ici nous avons rencontré des difficultés inattendues. Le célèbre expérimentateur entoure son calorimètre avec de la neige pure ; mais, en opérant ainsi, nous n'avons jamais réussi à obtenir des résultats constants. La petite colonne de mercure oscillait d'une manière qui permettait à peine des observations approximatives, nullement des mesures exactes. La cause de cette inconstance est évidente. La neige a rarement la température ± 0, et l'instrument, entouré d'un milieu pareil, n'arrive pas à la température nécessaire pour son équilibre.

MM. Schüller et Wartha ont proposé de plonger le calorimètre dans l'eau à ± 0 au lieu de neige. Nous avons adopté leur thermostat, tout en employant la méthode même de M. Bunsen, et de cette manière l'instrument permet des mesures très-exactes.

Au lieu de donner ici une description détaillée de nos expériences calorimétriques, nous renvoyons le lecteur au travail de ces deux expérimentateurs.

» Voici les constantes de notre instrument :

$0^{gr},3164$ d'eau, chauffés à 100 degrés C. donnent :

Expérience	I.........	$550^{mm},12$
»	II.........	$549^{mm},19$

$1^{cal} = 17^{mm},372.$

$0^{gr},8463$ du verre employé dans nos expériences, en petits tubes pour renfermer l'eau, le métal et la glucine, donnent :

Expérience	I.........	$292^{mm},24$
»	II.........	$292^{mm},10$
Chaleur spécifique du verre...		0,1987

» Le métal réduit contenant environ 10 pour 100 de glucine, il était nécessaire de connaître la chaleur spécifique exacte de la glucine. M. Hermann l'a trouvée égale à 0,2637. Cette détermination n'étant pas sûre, nous l'avons répétée au moyen du calorimètre à glace. On employa de la glucine pure et calcinée.

$0^{gr},335$ ont donné :

Expérience I.........	$142^{mm},80 = 8^{cal},221$
» II.........	$143^{mm},56 = 8^{cal},263$

La chaleur spécifique de la glucine a été ainsi trouvée, entre zéro et 100 degrés C., égale à 0,2471.

Les chaleurs spécifiques de la silice et du fer étant exactement déterminées par M. Regnault, nous connaissions ainsi toutes les valeurs nécessaires pour déterminer la chaleur spécifique de notre métal. On renferma dans des petits tubes de verre deux quantités différentes A et B du métal et, après les avoir chauffées à 100 degrés C. pendant deux heures, on les jeta ensuite dans le calorimètre. On obtint les résultats suivants :

A. Pour $0^{gr},2997$ du métal :

Expérience I.....	$201^{mm},22 = 11^{cal},583$
» II....	$202^{mm},73 = 11^{cal},670$

B. Pour $0^{gr},2883$ du métal :

Expérience III...	$185^{mm},91 = 10^{cal},702$
» IV....	$188^{mm},23 = 10^{cal},835$

Selon l'expérience I, $0^{gr},2997$ de métal correspondaient à $11^{cal},583$.

gr 0,00297	silice ont consommé.......	cal 0,057	(chaleur spécifique, 0,1913)
0,00623	fer....................	0,071	(chaleur spécifique, 0,1138)
0,02994	glucine.................	0,740	(chaleur spécifique, 0,2871)
0,26056	glucinium..............	10,715	
0,29970		11,58	

La chaleur spécifique du glucinium est ainsi, d'après l'expérience I, 0,4112. En répétant le même calcul pour toutes les expériences, on trouve la chaleur spécifique et atomique exacte du glucinium métallique entre zéro et 100 degrés : $a = 0,2$, $b = 13,8$.

	Chaleur spécifique.	Chaleur atomique.	
		$a = 0,2$	$b = 13,8$.
Expérience I......	0,4112	3,78	5,68
» II.....	0,4146	3,81	5,72
» III....	0,4012	3,61	5,54
» IV....	0,4066	3,74	5,61
Moyenne...	0,4084	3,73	5,64

La Chimie ayant réformé toutes ses idées sur l'atomicité des corps simples, d'après la loi énoncée par MM. Dulong et Petit, il faut aussi en accepter les conséquences pour le glucinium. Cet élément devra dès lors être regardé comme analogue à l'aluminium ; son poids atomique sera $Be = 13,8$ et son oxyde aura la formule Be^2O^3, conformément à l'opinion toujours soutenue par Berzélius.



OBSERVATIONS SUR LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM ET SUR LA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DU BIOXYDE DE BARYUM HYDRATÉ;

PAR M. BERTHELOT.

1. Voici quelques observations propres à mettre en évidence la tendance des systèmes chimiques vers la composition qui répond au maximum de chaleur dégagée. Il s'agit du bioxyde de baryum, lequel est stable à l'état anhydre, tandis qu'il se décompose peu à peu spontanément, lorsqu'il est hydraté. Exposons d'abord les faits, puis nous en donnerons l'interprétation.

2. La stabilité du bioxyde de baryum anhydre résulte des chiffres suivants. Un échantillon, préparé en janvier 1874, renfermait au moment de sa préparation :

Oxygène excédant sur la baryte......	9,4	centièmes.
En novembre 1877, on a trouvé.....	9,2	»

3. Il en est autrement de l'hydrate $BaO^2, 7HO$. Ce composé, préparé dans un grand état de pureté et conservé à l'état humide, tel qu'on l'obtient par précipitation et expression ([1]), se décompose peu à peu : des bulles gazeuses se développent dans la masse, avec de petites projections intermittentes : l'oxygène s'accumule dans les flacons exactement bouchés, jusqu'à y produire une pression considérable, et qui déterminerait sans doute l'explosion des vases au bout d'un temps suffisant. En même temps il se forme dans la masse des grumeaux cristallins et compactes d'hydrate de baryte $BaO, 10HO$. Si le bioxyde de baryum est conservé sous une couche d'eau, la décomposition en est bien plus rapide, ainsi que le dégagement d'oxygène.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 209.

Voici quelques chiffres, pour préciser :

L'hydrate de bioxyde cristallisé, préparé en janvier 1874, offrait à l'analyse des rapports se confondant avec ceux des nombres théoriques :

$$\mathrm{BaO} = 76,5; \quad \mathrm{O}\ \text{excédant} = 8,0.$$

Cet hydrate était mélangé d'ailleurs avec environ moitié de son poids d'eau mécaniquement interposée. Il a été placé dans trois flacons, bouchés à l'émeri et assez exactement pour qu'il s'y soit développé à la longue une forte pression d'oxygène. En novembre 1877, l'analyse a donné les rapports suivants :

Pour $\mathrm{BaO} = 76,5$, O excédant (au lieu de 8,0) :
6, 5, 1er flacon ; 6, 1, 2e flacon ; 6,5, 3e flacon.

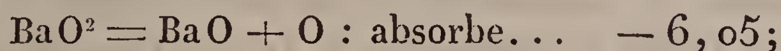
Un cinquième environ du produit était donc décomposé. La décomposition avait été ralentie par la formation de l'hydrate de baryte cristallisé, facile à constater par une observation directe. Cette formation exige 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire tend à déshydrater les portions voisines du bioxyde de baryum, qui ne renferme lui que 7 équivalents d'eau. Les portions de bioxyde ainsi déshydratées demeurent emprisonnées dans l'hydrate de baryte formé simultanément.

Si l'on évite ces causes d'arrêt ou de ralentissement, en opérant en présence d'un excès d'eau convenable, la décomposition spontanée est beaucoup plus rapide. En effet, une portion de la même préparation ayant été conservée sous une couche d'eau dans un flacon placé à côté des trois précédents, la proportion d'oxygène était tombée à 0,28 au lieu de 8,0, c'est-à-dire que la décomposition était presque totale. Il ne s'était pas formé d'ailleurs de carbonate de baryte ; ce qui exclut l'intervention de l'acide carbonique atmosphérique.

4. Je vais montrer maintenant que ces divers phéno-

mènes pouvaient être prévus par le principe du travail maximum. En effet, d'après mes expériences [1] :

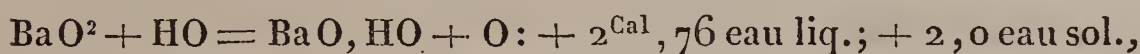
1° La décomposition du bioxyde de baryum anhydre absorbe de la chaleur :



$$BaO^2 = BaO + O : \text{absorbe...} \quad -6,05;$$

aussi cette décomposition n'a-t-elle pas lieu sans le concours d'une énergie étrangère, empruntée par exemple à l'acte de l'échauffement.

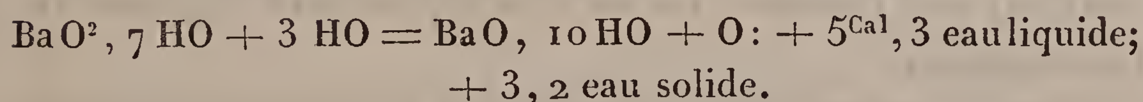
2° Au contraire la transformation du bioxyde de baryum en monohydrate de baryte et oxygène libre dégage de la chaleur :



$$BaO^2 + HO = BaO, HO + O : +2^{Cal},76 \text{ eau liq.}; +2,0 \text{ eau sol.},$$

relation qui explique le déplacement direct de l'oxygène par l'eau gazeuse, observé par M. Boussingault. Dans cette dernière condition, où l'état physique des deux corps qui se remplacent l'un l'autre est le même, la chaleur dégagée s'élève à + 7, 6.

De même pour les hydrates plus avancés :



$$BaO^2, 7\,HO + 3\,HO = BaO, 10\,HO + O : +5^{Cal},3 \text{ eau liquide}; +3,2 \text{ eau solide}.$$

Cette dernière réaction est d'autant plus aisée que le monohydrate de baryte, une fois formé, garde son eau même au rouge sombre; tandis que le bioxyde de baryum hydraté perd toute son eau dans le vide, sans y abandonner une proportion sensible d'oxygène, du moins lorsque l'opération est suffisamment rapide. C'est ce que prouvent mes analyses du bioxyde anhydre.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 212.

$BaO + O = BaO^2 : +6,05$; $BaO^2 + 7\,HO \text{ liq} : +9,23$.

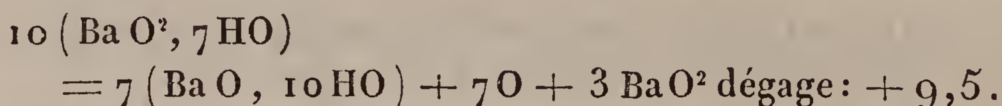
Même recueil, 5e série, t. IV, p. 532 :

$BaO + HO \text{ liq.} = BaO, HO : 8,81$; $BaO, HO + 9\,HO \text{ liq.} : +12,16$.

En raison de ces nombres on comprend pourquoi la transformation de l'hydrate de bioxyde a lieu spontanément et dès la température ordinaire.

Elle s'opère plus vite en présence d'une proportion d'eau capable de dissoudre à mesure l'hydrate de baryte [1], de façon à permettre à la réaction de se poursuivre.

3° L'hydrate de bioxyde de baryum pur doit se transformer plus lentement, attendu que chaque molécule d'hydrate de baryte cristallisé emprunte pour se former une certaine proportion d'eau aux molécules de bioxyde voisines :



$$10(BaO^2, 7HO) = 7(BaO, 10HO) + 7O + 3BaO^2 \text{ dégage} : +9{,}5.$$

Le bioxyde déshydraté de cette façon demeure stable, à moins qu'un excès de l'eau contenue dans la masse n'arrive peu à peu jusqu'à lui par infiltration, à travers l'hydrate de baryte cristallisé dont il est enveloppé. C'est dans ces dernières conditions que s'est développée la réaction observée dans mes flacons : on en conçoit dès lors le grand ralentissement.

Ainsi le secret de la décomposition spontanée du bioxyde de baryum, pas plus que celui des réactions analogues, ne réside point dans quelque raison symbolique, tirée de l'arrangement figuré des atomes; mais il s'explique par des causes très-simples et très-nettes, dues au jeu régulier de la Mécanique moléculaire.

---

[1] Dans ce cas le phénomène résultant est une absorption de $-1,7$ due à l'influence consécutive de la dissolution ; mais cette influence est étrangère au phénomène principal.



SUR LES LIMITES DE L'ÉTHÉRIFICATION;

PAR M. BERTHELOT.

1. En exécutant, il y a seize ans, en commun avec M. Péan de Saint-Gilles, nos expériences sur l'éthérification, nous avions mis à part un certain nombre de mélanges destinés à être conservés pendant un temps considérable, afin de rechercher la limite des réactions opérées à la température ordinaire; limite que l'excessive lenteur de la combinaison ne nous avait pas permis d'atteindre.

J'ai examiné récemment ces mélanges, conservés pour la plupart dans des tubes scellés à la lampe. Voici les résultats observés :

2. *Acide acétique et alcool à équivalents égaux.*

PREMIER ÉCHANTILLON, PRÉPARÉ PAR M. PÉAN DE SAINT-GILLES EN AVRIL 1861.

En novembre 1877, acide éthérifié en centièmes....... 65,0

DEUXIÈME ÉCHANTILLON, PRÉPARÉ PAR MOI EN JANVIER 1862.

En novembre 1877, acide éthérifié......... 65,4

Ces nombres, obtenus au bout de quinze et seize ans de réaction à la température ordinaire, se confondent avec la limite observée à 200 degrés au bout de dix heures de réaction, dans un tube où l'espace occupé par la portion gazeuse était aussi restreint que possible, soit 65,2 (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVIII, p. 239).

A 260 degrés, après cent heures de chauffe, 66,3.

A 100 degrés, après cent-cinquante heures de chauffe, nous avons trouvé 65,0 (p. 235).

Tous ces chiffres diffèrent à peine de la limite 66,5 établie par la méthode des essais réciproques (limite de combinaison entre l'alcool et l'acide et limite inverse de décomposition entre l'éther neutre et l'eau).

L'identité trouvée pour ces deux limites est la seule preuve absolue que la réaction ait atteint son terme : c'est elle, je le répète, qui nous a servi à fixer la limite d'éthérification de l'acide acétique (*loco citato*, p. 231).

Les expériences faites à la température ordinaire sont d'autant plus décisives que le système est entièrement liquide et homogène; tandis qu'à une haute température une portion de la matière prend l'état gazeux, dans l'espace vide que les tubes renferment nécessairement. Dès que cet espace est un peu considérable, la limite s'élève à 72, 76, 78 centièmes et au delà, comme nous l'avons établi (p. 239, 241 et 243). C'est là une cause d'erreur à laquelle il importe de se soustraire.

En résumé, la limite de l'éthérification de l'acide acétique à la température ordinaire est sensiblement la même qu'à 100, à 200 et à 260 degrés dans les systèmes liquides, conformément à ce que nos expériences nous avaient conduit à admettre.

3. En présence de l'eau on arrive à la même conclusion. En effet, un mélange d'acide acétique et d'alcool dit *absolu* du commerce, mélange qui contenait, d'après l'analyse effective de ses composants, 4 centièmes d'eau en plus, c'est-à-dire près de $\frac{1}{2}$ HO libre, ayant été abandonné à lui-même depuis 1869, ce mélange renferme maintenant 63,8 d'acide éthérifié ; la limite observée coïncide avec celle résultant du tableau de la page 301 du Mémoire cité plus haut : rappelons que ce tableau contient des expériences faites entre 150 et 200 degrés.

4. Un autre essai, exécuté sur un mélange de *glycérine et d'acide acétique à équivalents égaux* (préparé le 21 mai 1871), a fourni (novembre 1877) : acide éthérifié, 71,0.

La limite résultant de nos premiers essais était 69,3 ; nombre un peu plus faible, quoique compris dans la limite des erreurs de ce genre d'essais.

5. *Acide tartrique et alcool.* — Le mélange suivant :

Alcool....................	28,0	centièmes
Eau........................	60,2	»
Acide tartrique.............	11,8	»

préparé en 1865 pour mes expériences sur les vins (faites en commun avec M. de Fleurieu) et abandonné à lui-même pendant douze ans, a perdu (novembre 1877) les 32,2 centièmes de son titre acide.

Une expérience faite à l'origine, en chauffant ce mélange à 135 degrés pendant quarante-quatre heures, avait donné (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. V, p. 202) :

Perte d'acidité.....................	32,5

C'est toujours la même limite.

J'ai poussé plus loin cette étude. En effet, l'acide, étant bibasique, se trouve en partie neutralisé complétement, c'est-à-dire sous la forme d'éther tartrique, en partie neutralisé à moitié, c'est-à-dire sous la forme d'acide éthyltartrique. La proportion relative de ces deux composés est difficile à apprécier. Cependant je l'ai estimée approximativement en traitant par cinq fois son volume d'éther ordinaire (employé par fractions successives, afin de mieux épuiser) la liqueur précédente, étendue au préalable de 5 volumes d'eau; puis en saponifiant par l'eau de baryte la solution éthérée, laquelle renferme l'éther tartrique associé avec une très-faible dose d'acide éthyltartrique. Tout compte fait, j'ai trouvé :

Acide tartrique primitif....................	11,8
Acide tartrique changé en éther neutre.......	1,3
Acide tartrique changé en acide éthyltartrique.	5,0
Acide tartrique demeuré libre..............	5,5

Ces nombres diffèrent peu de ceux que j'avais obtenus autrefois par un procédé d'analyse tout différent (précipitation directe de l'acide tartrique sous la forme de bitartrate de potasse), appliqué à la même liqueur chauffée à 135 degrés (*loco citato*, p. 203), soit :

Acide changé en éther neutre............	1,0
Acide changé en acide éthéré...........	5,7
Acide demeuré libre....................	5,1

Il paraît donc que les proportions relatives d'éther neutre et d'éther acide, aussi bien que la limite d'éthérification, seraient à peu près les mêmes à 135 degrés et à la température ordinaire pour un acide bibasique, tel que l'acide tartrique.

6. Quelques-unes des expériences que je rapporte ont fourni une nouvelle preuve du rôle de l'eau, en tant que nécessaire pour déterminer la limite de l'éthérification. En effet, un *mélange d'alcool ordinaire et d'acide valérique, à équivalents égaux,* préparé le 18 avril 1861, avait donné naissance, en novembre 1877, à de l'éther éthylvalérique et à de l'eau, *qui s'était séparée sous forme liquide au fond du tube.* Dans ce tube, la proportion d'acide éthérifié s'est élevée à 81,7, au lieu de 65,8 à 200 degrés.

Mais, à 200 degrés, le système est homogène, par suite de la dissolution réciproque et totale de ses composants ; tandis qu'à la température ordinaire, l'eau n'étant qu'imparfaitement soluble dans les autres composants, une portion de ce corps (les deux tiers environ) sort du champ de l'action chimique : ce qui permet à la combinaison d'aller plus loin.

De là une cause d'erreur qu'il convient d'éviter dans la détermination de la limite : erreur surtout sensible avec les alcools à équivalent élevé, dont elle tend à accroître l'éthérification. En effet, les mélanges que forment ces alcools et leurs éthers ne deviennent capables de dissoudre

la totalité de l'eau formée jusqu'à la fin de l'expérience que si l'on opère à 200 degrés ou au-dessus.

Quoi qu'il en soit, les essais précédents confirment ma théorie sur la cause qui limite l'éthérification et viennent à l'appui des expériences dans lesquelles l'élimination progressive de l'eau, accomplie par un agent chimique (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 232), a permis à l'éthérification de devenir totale.

L'ensemble des expériences que je viens de décrire vérifie donc les lois générales de l'éthérification, et spécialement l'identité des limites de combinaison entre les acides et les alcools, depuis la température ordinaire jusqu'à 260 degrés. J'ai cru utile de les publier, à cause de la longue durée de ces essais (seize ans) et de la netteté des résultats.



SUR LA MESURE DES BASSES TEMPÉRATURES ET SUR QUELQUES POINTS DE FUSION;

Par M. BERTHELOT.

Le thermomètre à air, de petites dimensions, que j'ai décrit dans le présent Recueil (4e série, t. XIII, p. 145), se prête aussi bien à la détermination des basses températures qu'à celle des hautes températures. Là où le thermomètre à mercure cesse de pouvoir être employé, à cause de la solidification du métal, là où le thermomètre à alcool ne fournit que des indications incertaines, à cause de la variabilité du coefficient de dilatation de ce liquide, mon petit thermomètre à air fournit, sous un volume qui n'est pas plus considérable, des indications tout à fait correctes.

Pour obtenir de telles indications, soit aux basses, soit aux hautes températures, dans des conditions rigou-

reuses, il suffit de déterminer un point fixe au moment de l'expérience, c'est-à-dire de déplacer le zéro, pour tenir compte des variations de la pression atmosphérique. La correction, quoique approximative, est cependant suffisamment exacte, parce qu'un changement de pression comprise dans les limites ordinaires de la pression atmosphérique, un centimètre par exemple, change la capacité intérieure du thermomètre de $\frac{1}{4000}$ seulement : le changement apporté dans la valeur du degré est proportionnel, c'est-à-dire négligeable. Pour plus de précision, on peut déterminer deux points fixes sur l'échelle, à savoir les points qui répondent à zéro à 100 degrés, quelques minutes avant de faire les observations : l'intervalle divisé par 100 donne la valeur moyenne du degré, sous la pression même qui s'exercera tout à l'heure pendant l'observation. Si cette valeur est la même que celle qui résulte de la courbe tracée une fois pour toutes à l'aide des quatre points fixés (glace, ébullition de l'eau, du mercure et du soufre, *loco citato*, p. 150), le thermomètre est bon. Observons que pour de faibles intervalles la longueur du degré peut être regardée comme constante.

En opérant ainsi, j'ai trouvé, par exemple, le point d'ébullition de l'acide carbonique solide situé à — 78°,2.

M. Regnault a donné : — 77°,9.

J'ai mesuré dans ces mêmes conditions les points de fusion suivants :

Acide azotique monohydraté, AzO^6H. — J'ai trouvé : — 47° avec le thermomètre à air. Mais cette température est probablement un peu trop basse, à cause de la présence d'une trace d'eau dans l'acide.

La solidification a été opérée au moyen de l'acide carbonique solide mêlé d'éther.

Chloroforme. — Ce corps se solidifie dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il fond à — 70° (thermomètre à air).

Chloral anhydre. — Ce corps se solidifie difficilement dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Il fond vers — 75°.

J'ajouterai encore un point de fusion mesuré avec le thermomètre ordinaire à mercure.

Acide phosphorique cristallisé, PO^8H^3. — Cet acide, préparé et purifié par moi avec le plus grand soin, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Eau (dosée en chauffant l'acide fortement avec un excès d'oxyde de plomb)	27,8.
La théorie exige	27,5.

Le composé se présentait en longues aiguilles blanches et transparentes. Il fondait à + 41°,75. Le liquide fondu étant demeuré liquide jusqu'à 38 degrés, au moment de la solidification, la température du thermomètre a remonté à + 40°,5.

La plus légère trace d'eau excédante suffit pour abaisser ce point de fusion.



NOUVELLES REMARQUES SUR LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES PAR LE MÉLANGE DE L'EAU AVEC L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Les propriétés de l'acide sulfurique sont toujours les mêmes, et il dégage des quantités de chaleur identiques, soit qu'il ait été récemment chauffé, soit qu'il ait été conservé depuis un temps considérable. J'ai constaté ce fait avec précision à deux reprises, en 1871 et 1874, ayant été conduit à l'examiner dans le cours d'autres recherches. Pour m'en référer à des mesures calorimétriques rigoureuses, sans l'appui desquelles il ne convient pas de parler

de semblables questions, voici les nombres que j'ai obtenus en faisant agir 1 partie d'acide sulfurique bouilli (lequel renfermait à peu près 98 centièmes d'acide réel) sur 70 parties d'eau :

Acide conservé depuis plusieurs années, a dégagé à		22°..	$168^{cal},2$
Acide conservé depuis un mois,	»	20..	167,0
Acide chauffé tout récemment à l'ébullition,	»	17..	166,6

Les différences entre ces nombres sont très-petites; elles seraient encore atténuées si l'on rapportait les résultats à une même température, soit pour 22 degrés :

168,2; 167,7; 168,3.

J'ai constaté, en outre, que les dissolutions ainsi obtenues dégagent, en s'unissant avec les bases, exactement la même quantité de chaleur, que l'acide ait été récemment chauffé et récemment dissous, ou sa dissolution conservée depuis un temps très-long. Ainsi

SO^4H ($49^{gr} = 2^{lit}$) + AzH^3 ($17^{gr} = 1^{lit}$), à 22 degrés, ont dégagé :

Acide récemment chauffé et récemment dissous.....	$+14^{Cal},56$
Acide dissous depuis douze ans................	$+14,54$

Les expériences que je viens de citer sont l'application d'une méthode générale employée en Thermochimie pour étudier les transformations lentes qui se produisent, sous l'influence du temps ou de la chaleur, dans les corps solides, liquides ou gazeux : telles que la destruction spontanée de l'ozone gazeux, les changements produits, soit par le temps, soit par la chaleur dans les sels ferriques dissous [1], la métamorphose progressive du bisulfate de potasse anhydre dans ses dissolutions [2], la séparation spontanée du phos-

(1) Ce Recueil, 4e s., t. XXX, p. 171 et suiv.
(2) *Ibid.*, p. 444.

phate d'ammoniaque tribasique dissous en phosphate bibasique et ammoniaque libre ([1]), les changements progressifs des précipités, ceux d'un corps récemment fondu et solidifié, pareil à l'hydrate de chloral, etc. ([2]). Cette méthode, dont la portée et la rigueur ne semblent pas encore suffisamment connues, consiste à ramener les divers systèmes dont on étudie les changements à un même état final, strictement défini et démontré identique par des mesures thermiques.



SUR LA CHALEUR DE DISSOLUTION DU SULFATE DE SOUDE;

Par M. BERTHELOT.

1. Dans le cours de mes recherches sur la variation de la chaleur de dissolution des sels anhydres, quantité qui varie continuellement de grandeur jusqu'à changer même de signe pour un intervalle suffisant de température, j'ai été conduit à étudier le sulfate de soude anhydre, et j'ai trouvé ([3]) qu'un équivalent de ce sel (71 grammes) dissous dans 3600 grammes d'eau (200 H^2O^2) à la température de $+21^\circ,5$ dégage $+0^{Cal},39$; tandis qu'à $+3^\circ,2$ il y a absorption de $-0,095$. D'où il résulte que la chaleur mise en jeu dans cette dissolution diminue de 0,0263 par chaque degré d'abaissement dans la température, cette quantité représentant la différence entre les chaleurs spécifiques des corps primitifs et celle de la dissolution. A $+18^\circ$, on doit donc avoir, d'après mes nombres :

$$+0,390 - 0,0263 \times 3,5 = +0,278,$$

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 29.
([2]) *Ibid.*, t. XII, p. 566.
([3]) *Ibid.*, 5e série, t. IV, p. 28.

la limite d'erreur due à la lecture des thermomètres étant $\pm$ 0,040 pour $\frac{1}{200}$ de degré, comme je l'ai dit ailleurs.

Ces nombres, vérifiés avec soin, sur un sel desséché d'abord par efflorescence dans le vide, puis par exposition dans une étuve chauffée vers 200 degrés, s'écartaient notablement de la valeur — 0,030 trouvée à 18 degrés par M. Thomsen, en 1873. Mais l'écart m'a paru explicable par quelque légère erreur de ce savant auteur, attribuable soit à une évaluation inexacte de la température, soit à l'emploi d'un sel mal desséché.

M. Thomsen [1] étant revenu récemment sur sa première détermination, a reconnu que son sel retenait en effet quelque dose d'eau, comme je l'avais pensé. Il donne maintenant trois valeurs distinctes, toutes trois positives, soit + 0,230; + 0,116; + 0,087, pour représenter la dissolution du sulfate de soude à 17 degrés. Il attribue la diversité de ces valeurs à celle des états moléculaires du sulfate de soude, suivant qu'il a été séché par fusion ignée, à froid ou à l'étuve.

Sans contester absolument cette interprétation, surtout pour le sel récemment fondu, il me paraît cependant plus vraisemblable que ces valeurs diverses s'appliquent à des sels de pureté inégale; à moins qu'elles ne résultent d'erreurs commises dans l'évaluation des températures, erreurs qu'il suffirait d'estimer à 1 centième ou 1 $\frac{1}{2}$ centième de degré pour expliquer les divergences.

Le nombre + 0,230, qui se rapporte au sel le plus certainement sec, s'accorde d'ailleurs aussi exactement que possible avec mes propres mesures; car, à 17 degrés, un calcul fondé uniquement sur mes expériences donne :

$$+0,390 - 0,0263 \times 4,5 = +0,270,$$

quantité dont l'écart avec + 0,230 ne surpasse pas $\pm$ 0,04,

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, février 1878. Les nombres de M. Thomsen sont doubles des miens, étant rapportés à $S^2O^8Na^2 = 142^{gr}$.

c'est-à-dire la limite d'erreur assignée plus haut. Ces déterminations confirment donc les miennes, autant qu'on peut l'espérer dans cet ordre de travaux.

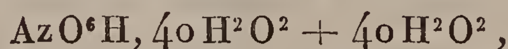
Quant à la divergence entre les propres résultats de M. Thomsen, obtenus avec des sels déshydratés par des procédés différents, divergence qui me semble surtout attribuable, soit à des impuretés, soit à des évaluations de température erronées de 1 centième à 1 $\frac{1}{2}$ centième de degré, cette divergence est précisément du même ordre que les petites erreurs constatées naguère par la comparaison d'un autre genre d'observations du même auteur, dans lesquelles on ne saurait admettre une diversité d'états moléculaires. Voici ces observations.

2. M. Thomsen a publié en 1873 (*Deutsche Chem. Ges., Berichte*, p. 697) des expériences sur les quantités de chaleur dégagées par les mélanges d'eau et d'acide azotique diversement concentrés. Entre autres résultats de ses expériences, il insistait sur le suivant : l'acide qui répond à la composition $AzO^6H + 40\,H^2O^2$ développerait du froid lorsqu'on le mélange avec une nouvelle proportion d'eau, égale à celle qu'il renferme déjà, soit $+ 40\,H^2O^2$; mais si l'on répète l'opération sur le dernier système, soit $AzO^6H + 80\,H^2O^2$, en y ajoutant de nouveau $80\,H^2O^2$, il y aurait, toujours d'après M. Thomsen, production de chaleur. La composition pour laquelle ce changement de signe aurait lieu répondrait au degré de dilution où la chaleur spécifique de l'acide étendu est égale à celle de l'eau qui y est contenue.

Or il est facile d'établir l'inexactitude théorique de ce dernier énoncé. En effet, la dilution d'une même solution azotique, de même que celle de la plupart des solutions d'acides, d'alcalis ou de sels, donne lieu à des effets thermiques qui varient notablement avec la température; tandis que les chaleurs spécifiques des mêmes dissolutions en sont pour ainsi dire indépendantes, c'est-à-dire ne changent pas

dans un intervalle de quelques degrés. Soient, en particulier, les relations observées entre les chaleurs spécifiques des dissolutions azotiques diversement concentrées [1] : d'après ces relations, la chaleur spécifique d'une solution étendue est toujours moindre que la somme des chaleurs spécifiques d'une dissolution plus concentrée et de l'eau additionnelle nécessaire pour constituer la dissolution étendue. Il en résulte, d'après les théorèmes établis sur la variation de la chaleur de combinaison avec la température : que la chaleur de dilution de toutes les dissolutions azotiques va croissant avec la température. Par suite, tout mélange qui donne lieu à un dégagement de chaleur nul à une certaine température donnera lieu à un dégagement de chaleur positif à une température plus élevée. On peut même démontrer, d'après les données empiriques, qu'au-dessus de $+26^\circ$, tous les mélanges d'eau et d'acide azotique étendu donnent lieu à un dégagement de chaleur, quelle qu'en soit la composition.

On voit par là que le mélange qui donne un dégagement de chaleur nul à une certaine température, à 18 degrés par exemple, ce mélange, dis-je, ne saurait offrir dans sa composition chimique une relation nécessaire avec les chaleurs spécifiques des dissolutions mélangées. Et en effet, les chaleurs spécifiques de telles dissolutions étendues ne varient pas d'une manière appréciable avec la température, du moins entre 18 et 26 degrés ; tandis que la composition du mélange qui donne lieu à un dégagement de chaleur nul varie à mesure que la température s'élève ; il varie depuis une formule déterminée, telle que



$$AzO^6H, 40\,H^2O^2 + 40\,H^2O^2,$$

par exemple, jusqu'à $AzO^6H, n\,H^2O^2 + n\,H^2O^2$, n devenant infini vers la température de 26 degrés.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 42, 453, 454.

L'erreur théorique que je signale ici n'est donc pas douteuse.

Le fait même qu'une dilution produisant du froid puisse être suivie par une dilution plus grande, développant de la chaleur, est non-seulement contraire aux analogies, mais effectivement inexact pour l'acide azotique. J'ai exécuté à cet égard des expériences très-précises et dirigées avec des précautions spéciales (*loco citato*, p. 42), qui le démontrent. Or, il suffit d'admettre dans les expériences de M. Thomsen une erreur de $+0°,01$ à $+0°,015$ pour expliquer cette inexactitude. C'est précisément la même limite d'erreur sur l'évaluation des échauffements calorimétriques qui paraît résulter des déterminations nouvelles du même auteur sur la chaleur de dissolution du sulfate de soude anhydre.

3. L'influence de la température initiale est également négligée dans l'évaluation de la constante numérique que M. Thomsen croit avoir reconnue par l'étude des chaleurs de dissolution des sels ([1]). Cette constante supposée serait voisine de 3,1 pour 1 *équivalent* des sels haloïdes, nombre qui devrait être multiplié par un chiffre simple, tel que 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 7, ... Or on peut apprécier l'influence de la température pour un certain nombre de cas, à l'aide des Tables de chaleurs spécifiques de M. Marignac (ce Recueil, 5e série, t. VIII, p. 410), les plus exactes qui aient été données. On trouve ainsi que, pour un intervalle de 50 degrés, limites auxquelles les Tables sont légitimement applicables, la différence des chaleurs de dissolution de certains sels pris deux à deux, tels que les chlorures de strontium et de baryum, demeure sensiblement la même; tandis que pour d'autres couples on observe des variations notables, soit $+0^{Cal},60$ pour les bromures de sodium et de potassium, $+0,35$ pour les iodures des

([1]) *Journal fur prakt. Chemie*, t. XVII, p. 181; 1878.

mêmes métaux; + 0,25 pour leurs chlorures. Ces variations ne sont donc pas les mêmes pour des couples analogues; elles croîtraient pour un intervalle plus grand de température. En tout cas, elles sont comparables en grandeur à la moitié de la constante, soit + 1,5, moitié qui intervient précisément dans la différence des chaleurs de dissolution des bromures de potassium et de sodium, comme dans celles des chlorures de strontium et de baryum données par M. Thomsen. Mais je n'insiste pas, les chaleurs de dissolution elles-mêmes comportant des incertitudes de même ordre de grandeur, comme le prouve la comparaison des chiffres obtenus par divers expérimentateurs.

4. Les causes des petites erreurs signalées plus haut dans les déterminations calorimétriques de M. Thomsen peuvent être, je crois, assignées avec quelque probabilité, d'après la nature des procédés employés par le savant auteur. Tous ses calculs reposent sur la connaissance des températures initiale et finale des liqueurs, températures qu'il représente dans ses tableaux par t_1 et t_2. Or, dans la plupart des cas, la dernière température (et parfois même la première) *n'est point une température réellement observée,* contrairement à ce qu'un lecteur inexpérimenté pourrait croire, mais une température fictive, déduite des observations réelles, observations que l'auteur ne fait pas connaître. Elle en est déduite, dis-je, à l'aide d'un calcul théorique, calcul dont M. Thomsen a donné les règles, une fois pour toutes, au début de ses publications (*Annales de Poggendorff,* t. CXXXVIII, p. 70 et 73). Cette température, je le répète, n'est pas fournie directement par l'observation, toutes les fois que la dissolution ou la réaction n'est pas instantanée et que la variation de température du liquide est notable. Dans ces cas, il est nécessaire de faire une correction relative au refroidissement, correction toujours un peu incertaine, quelle que soit la méthode employée. Les erreurs qui peuvent résulter de

cette manière de procéder sont en général petites ; mais elles s'aggravent parfois à cause de la difficulté de garantir la pureté des corps, la netteté des réactions et les limites d'erreur des procédés de dosage.

5. Telles sont, sans doute, les causes de la divergence suivante :

M. Thomsen avait d'abord donné, comme mesure de la chaleur dégagée par la dissolution du gaz bromhydrique dans l'eau, le nombre + 19,21. J'ai publié depuis lors la valeur plus exacte + 20,0. M. Thomsen (¹) n'a pas tardé à rectifier quelque temps après son premier nombre, sans faire aucune remarque, en le portant à + 19,94 ; ce qui l'identifie avec le mien. La première erreur d'évaluation était due, soit à l'impureté du gaz bromhydrique, soit à la détermination inexacte de son poids, soit à quelque hypothèse imparfaite sur la loi du refroidissement des appareils.

6. Dans d'autres circonstances, les difficultés tiennent à des causes plus profondes et à une définition incomplète ou inexacte des réactions elles-mêmes. J'ai déjà eu occasion de fournir des exemples de ces difficultés, en discutant les expériences de M. Thomsen sur la chaleur de dissolution du chlore, estimée par lui au double de sa valeur véritable, (+ 6,0 au lieu de + 3,0 pour $Cl^2 = 71^{gr}$) : l'erreur était due à ce que le savant auteur avait méconnu l'action décomposante que le chlore exerce sur l'eau (²).

Des erreurs et des doutes analogues, sinon même plus considérables encore, atteignent la plupart des expériences fondées sur l'emploi des agents d'oxydation (acide hypochloreux, permanganate de potasse, etc.), et de réduction (sulfate ferreux, chlorure stanneux, chlorure mercureux, etc.) : la quantité de chaleur dégagée n'étant pas une constante numérique qui dépend uniquement de la réac-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 478.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 325.

tion chimique. Mais cette quantité varie avec la nature du milieu et les proportions relatives des réactifs en présence desquels elle s'exerce, c'est-à-dire avec les actions secondaires développées par ces réactifs.

C'est en raison de ces causes d'erreur que la chaleur, absorbée par l'union du chlore gazeux et de l'oxygène gazeux formant de l'acide hypochloreux dissous, avait été estimée d'abord par M. Thomsen : — $5^{cal},9$; depuis, il a rectifié son nombre, en le réduisant d'un tiers, ce qui l'amène à — 4,3; valeur que mes propres expériences, faites par une méthode que je crois plus exacte (celle de la pesée du chlore, au lieu de sa détermination par essais volumétriques), tendraient à réduire de nouveau d'un tiers et à reporter à — 2,9 seulement. Tel est l'ordre de grandeur des incertitudes qui pèsent sur les déterminations indirectes.

7. Si j'ai tenu à mettre en évidence ces causes d'incertitude, que le savant professeur de Copenhague méconnaît quelquefois, c'est afin de fixer le degré réel de précision de cet ordre d'expériences, et non pour diminuer le mérite des travaux de M. Thomsen, que j'apprécie autant que personne. En somme, le plus grand nombre de nos résultats concordent fort bien : mais il y a quelques divergences, d'ordinaire légères, attribuables soit à la diversité des températures et des concentrations, soit à la pureté des corps, soit à l'interprétation des réactions, soit enfin à des erreurs d'observation commises de part et d'autre. Ces divergences offrent, d'ailleurs, peu d'importance dans la plupart des cas : en l'état présent de la Science, les données actuelles, prises avec le degré de précision où elles sont concordantes, suffisent pour la discussion de presque tous les problèmes de mécanique moléculaire.



RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE DU PROPYLÈNE;

PAR M. REBOUL,

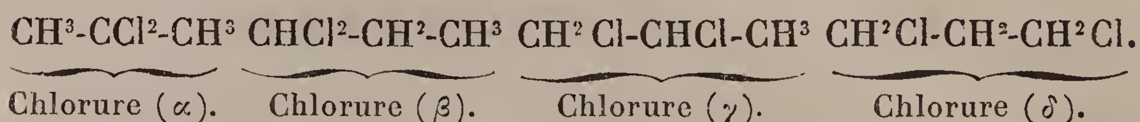
Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon.

La grande série en C^3 se prête mieux peut-être que toute autre à l'étude de l'isomérie, la plupart des corps qui lui appartiennent ne présentant ni trop ni trop peu d'isomères possibles prévus par la théorie. La moisson, déjà abondante, promet de l'être encore davantage si l'on veut examiner de près et discuter soigneusement la constitution des composés qui font partie de ce groupe si intéressant. J'ai essayé d'apporter ma part dans ce grand travail en étudiant attentivement depuis quelques années l'isomérie dans la série propylénique. Je réunis ici en les complétant les divers résultats que j'ai communiqués par fragments successifs insérés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1). Si ce travail d'ensemble n'a pas été publié plus tôt, c'est qu'il s'agit de questions souvent fort délicates, dont je tenais à avoir la solution d'une manière aussi complète que possible. Quelques faits étaient difficiles à interpréter au moment où je les ai publiés, par suite de lacunes que j'ai tenu à combler. Quand on songe qu'on se trouve à chaque pas en présence d'isomères se produisant simultanément, qui sont liquides, et dont les points d'ébullition sont fréquemment fort rapprochés, on ne saurait se montrer trop exigeant pour les moyens de contrôle qui permettent d'établir leur individualité, laquelle doit être, autant que possible, mise hors de doute par des dédoublement distincts pour chacun d'eux.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 613, 669, 945 (1872); t. LXXVI, p. 1270 (1873); t. LXXVIII, p. 1773 (1874); t. LXXIX, p. 169, 317 (1874); t. LXXXII, p. 377, 1197, 1502 (1876).

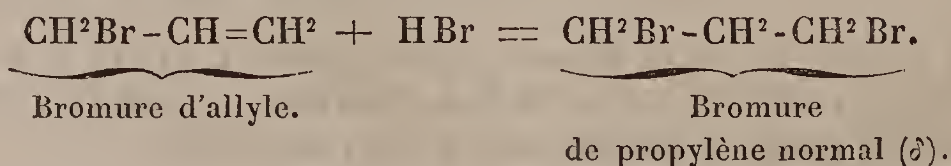
Au carbure saturé en C^3 ou propane $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ correspondent quatre dérivés bichlorés ou chlorures de propylène possibles ; ce sont les composés :



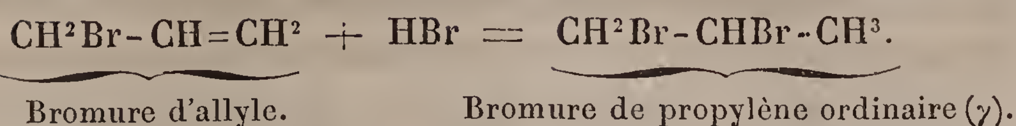
$CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$ Chlorure (α). $CHCl^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ Chlorure (β). $CH^2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$ Chlorure (γ). $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$. Chlorure ($\delta$).

Deux étaient connus, les chlorures (α) et (γ) ; j'ai obtenu les deux autres. De même il doit exister et il existe quatre bromures correspondant aux chlorures précédents. Quant aux chlorobromures, leur nombre s'élève à cinq ; car, tandis qu'il n'y a qu'un seul chlorobromure pour chacun des chlorures (α), (β) et (δ), il y en a deux pour le chlorure (γ) ou ordinaire, savoir : les composés $CH^2Br\text{-}CHCl\text{-}CH^3$ (γ) et $CH^2Cl\text{-}CHBr\text{-}CH^3$ (γ) ; en me plaçant dans des conditions convenables, j'ai pu isoler les trois premiers ; quant aux deux autres (γ) et (γ'), c'est leur mélange qui constitue le chlorobromure de MM. Friedel et Silva (120 degrés).

La difficulté dans ce genre de recherches n'est pas de prévoir les isomères possibles, mais de trouver les méthodes qui permettent d'obtenir à volonté tel ou tel d'entre eux. Ces méthodes consistent, soit dans l'action de PCl^5 ou PBr^5 sur l'acétone ou l'aldéhyde isomère, ce qui ne donne dans l'un ou l'autre cas qu'un seul produit, soit dans l'union directe des hydracides avec des propylènes chlorés ou bromés convenablement choisis. Cette fixation s'effectue, en effet, très-aisément ; mais, dans la plupart des cas, elle donne lieu à la fois à deux isomères qu'il faut séparer, les proportions relatives de ces deux isomères variant d'ailleurs avec la concentration de l'hydracide et la température. Ainsi le bromure d'allyle s'unit à HBr en produisant simultanément du bromure de propylène normal et du bromure ordinaire :

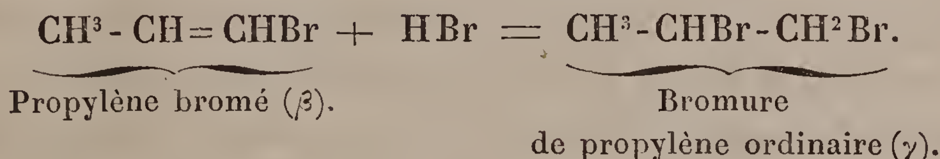


$$\underbrace{CH^2Br\text{-}CH{=}CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}} + HBr = \underbrace{CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br.}_{\text{Bromure de propylène normal }(\delta).}$$

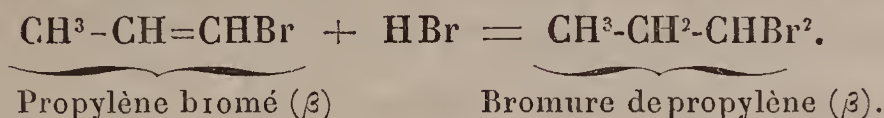


$$\underbrace{CH^2Br\text{-}CH{=}CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}} + HBr = \underbrace{CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^3.}_{\text{Bromure de propylène ordinaire }(\gamma).}$$

De même le propylène bromé (β) $CH^3\text{-}CH{=}CHBr$ donne avec l'acide bromhydrique le bromure ordinaire (γ) et le bromure (β).

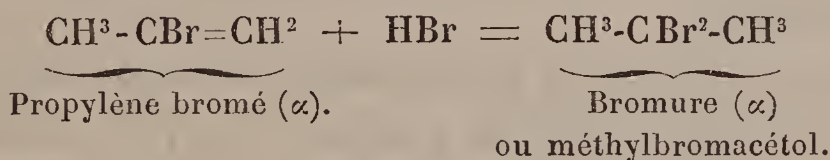


$$\underbrace{CH^3\text{-}CH{=}CHBr}_{\text{Propylène bromé }(\beta).} + HBr = \underbrace{CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br.}_{\text{Bromure de propylène ordinaire }(\gamma).}$$



$$\underbrace{CH^3\text{-}CH{=}CHBr}_{\text{Propylène bromé }(\beta)} + HBr = \underbrace{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr^2.}_{\text{Bromure de propylène }(\beta).}$$

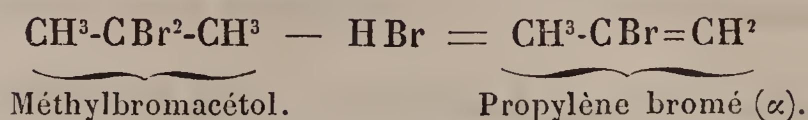
Dans certains cas, au contraire, la fixation de l'hydracide ne se fait que d'une seule façon ; ainsi le propylène bromé (α) ou monobromhydrate d'allylène ne donne que le méthylbromacétol :



$$\underbrace{CH^3\text{-}CBr{=}CH^2}_{\text{Propylène bromé }(\alpha).} + HBr = \underbrace{CH^3\text{-}CBr^2\text{-}CH^3}_{\text{Bromure }(\alpha)\text{ ou méthylbromacétol.}}$$

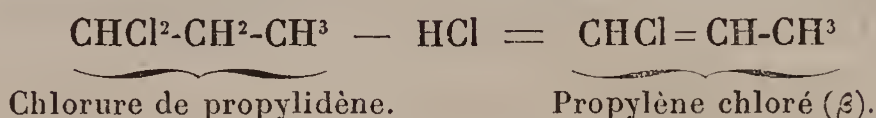
Inversement, la préparation de propylènes chlorés ou bromés définis et uniques n'est pas sans présenter quelques difficultés. Pour les obtenir, on enlève, comme on sait, aux chlorures ou bromures de propylène, une molécule d'hydracide par l'action de la potasse alcoolique. Mais si cette élimination ne peut s'effectuer que d'une manière quand les deux atomes de chlore ou de brome sont dans le même chaînon carboné, ce qui donne alors un produit unique, il n'en est plus de même lorsque les deux atomes du corps halogène appartiennent à deux groupes adjacents. Ainsi, pour le premier cas, en agissant soit sur le bromure (α), soit sur le chlorure (β) ou chlorure de propyli-

dène, la potasse ne fournit qu'un seul propylène bromé ou chloré :



$$CH^3\text{-}CBr^2\text{-}CH^3 - HBr = CH^3\text{-}CBr{=}CH^2$$

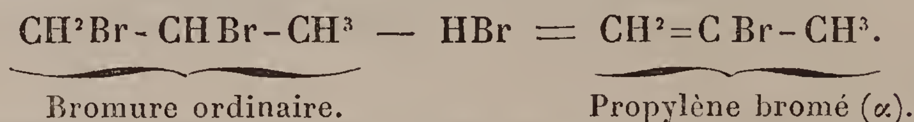
Méthylbromacétol. Propylène bromé (α).



$$CHCl^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 - HCl = CHCl{=}CH\text{-}CH^3$$

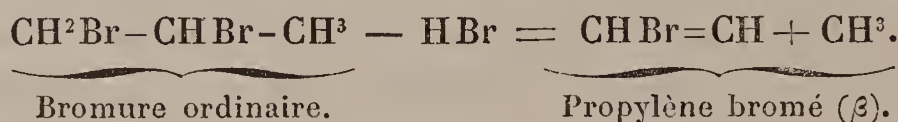
Chlorure de propylidène. Propylène chloré (β).

tandis que dans les mêmes conditions le bromure de propylène ordinaire donne deux propylènes bromés isomériques, un atome de brome s'éliminant à l'état d'acide bromhydrique avec un atome d'hydrogène du chaînon adjacent, dans l'un et dans l'autre des chaînons carbonés dont il fait partie :



$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^3 - HBr = CH^2{=}CBr\text{-}CH^3.$$

Bromure ordinaire. Propylène bromé (α).



$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^3 - HBr = CHBr{=}CH + CH^3.$$

Bromure ordinaire. Propylène bromé (β).

Le chlorure de propylène ordinaire (γ) se comporte d'une façon analogue.

Les faits de cet ordre doivent être fort nombreux. Pour n'en citer qu'un autre, je prendrai le glycide dichlorhydrique, que j'ai obtenu il y a dix-huit ans en enlevant HCl par la potasse à la trichlorhydrine $CH^2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl$. De même que le propylène bromé ordinaire, longtemps réputé unique, n'est qu'un mélange de deux isomères, de même le glycide dichlorhydrique est un mélange de deux propylènes bichlorés à points d'ébullition fort voisins, $CH^2Cl\text{-}CH{=}CHCl$ et $CH^2Cl\text{-}CCl{=}CH^2$, comme l'ont fait voir MM. Friedel et Silva, l'élimination de HCl s'effectuant dans la trichlorhydrine de deux manières différentes. Cette production simultanée de deux isomères par l'action de la potasse sur les hydrocarbures chlorés ou bromés, contenant leurs atomes de chlore ou de brome dans des groupes carbonés différents, nécessitera sans aucun doute de nouvelles recher-

ches relativement à des corps réputés uniques et que, dans l'état de la science au moment où ils ont été découverts, on ne pouvait soupçonner d'être des mélanges. On conçoit à quel point cette étude deviendra difficile à mesure qu'on s'élèvera dans l'échelle organique, puisqu'elle est déjà compliquée pour la série en C^3.

Revenons au propylène bromé ordinaire et mettons-le en contact avec une solution concentrée d'acide bromhydrique soit à froid, soit à chaud; on obtient un mélange de trois bromures de propylène; le premier résultant de la fixation de HBr sur le propylène bromé (α) qui y est contenu, fixation qui ne se fait que d'une manière : c'est le bromure (α); les deux autres bromures (β) et (γ) provenant, comme il a été dit plus haut, de l'union de HBr avec le propylène bromé (β) contenu également dans le propylène bromé ordinaire.

On voit que les phénomènes d'union directe ou de dédoublement les plus simples en apparence sont plus complexes qu'on ne serait tenté de le croire au premier abord et exigent qu'on y regarde de près.

Ce travail sera divisé en trois Parties. Dans la première, j'étudierai les chlorures, bromures et chlorobromures de propylène, ainsi que les propylènes monochlorés et monobromés que j'ai obtenus et qui s'y rattachent.

Dans la seconde, je m'occuperai du propylglycol normal dont le chlorure et le bromure de propylène normal sont les éthers dichlorhydrique et dibromhydrique, ainsi que de ses principaux dérivés.

Enfin la troisième Partie sera réservée à l'acide pyrotartrique normal et à ses sels, l'acide pyrotartrique normal $CH^2.CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2CO^2.H$ se rattachant au bromure de propylène normal $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$ par la substitution de $(CO^2H)^2$ à Br^2, substitution qui s'effectue aisément par l'intermédiaire de la dicyanhydrine correspondante, très-facile à se procurer par double décomposition entre le cyanure de potassium et le bromure normal.

PREMIÈRE PARTIE.

CHLORURES DE PROPYLÈNE.

Chlorure de propylène (α) CH^2-CCl^3-CH^3.
Syn. : *Méthylchloracétol, dichlorhydrate d'allylène.*

Ce chlorure a été découvert et décrit par M. Friedel, qui l'a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone. Si j'en dis ici quelques mots, c'est que j'ai constaté la production de ce corps par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique avec l'allylène. L'allylène, mis en contact avec une solution aussi concentrée que possible d'acide chlorhydrique à froid, s'y unit, bien que très-lentement; tandis qu'avec l'acide bromhydrique la fixation s'effectue en quelques heures, ici il faut quelques jours. L'huile formée soumise à la distillation, après avoir été lavée et séchée, se résout en grande partie en dichlorhydrate bouillant à 69-70 degrés, comme le méthylchloracétol et donnant comme lui, par la potasse alcoolique, un propylène chloré CH^3-$C\,Cl=CH^2$, bouillant à 23-25 degrés. Enfin l'identité des deux corps est mise hors de doute par le composé dibenzoïque CH^3- $C\,(C^7H^5O^2)^2$-CH^3 qu'il fournit par le benzoate d'argent en présence de l'éther anhydre.

Dans l'union directe de l'acide HCl avec l'allylène, on constate, en même temps que celle du dichlorhydrate ou méthylchloracétol, la production d'une petite quantité de monochlorhydrate ou propylène chloré (α).

Chlorure de propylène (β) CH^3-CH^2-$CHCl^2$.
Syn. : *Chlorure de propylidène, chloropropylol.*

On sait qu'en agissant sur les aldéhydes le perchlorure de phosphore y remplace O par Cl^2 en passant lui-même à

l'état d'oxychlorure de phosphore. Dans ces conditions, l'aldéhyde propylique CH^3-CH^2-CHO se transforme en effet en un chlorure de propylène CH^3-CH^2-$CHCl^2$, dont la production est accompagnée de celle d'une certaine quantité de propylène chloré (β) CH^3-CH=CH Cl.

On fait tomber goutte à goutte, par un tube à robinet, de l'aldéhyde propylique pure (47-48 degrés) (1 molécule) sur du perchlorure de phosphore (1 molécule) contenu dans une fiole. La réaction est très-vive, et il faut condenser avec soin dans un premier flacon plongé simplement dans de l'eau et suivi d'un second entouré d'un mélange réfrigérant. C'est dans ce second flacon qu'on trouve, à la fin de l'opération, une certaine quantité de propylène chloré (β). Il se dégage en même temps des fumées d'acide chlorhydrique. Quand la totalité de l'aldéhyde a été introduite, tout le perchlorure est liquéfié. On remet dans la fiole ce qui a passé dans le premier flacon, afin de détruire une petite proportion d'aldéhyde entraînée, et l'on distille à siccité. Le produit, débarrassé de l'oxychlorure de phosphore par l'eau froide, est lavé, séché et soumis à la distillation fractionnée. Il se résout en grande partie en un liquide bouillant à 85-87 degrés, qui est le véritable homologue supérieur du chlorure d'éthylidène ou chlorure d'éthyle chloré.

0,486 du corps bouillant de 85 à 87 degrés ont donné 1,230 chlorure d'argent.

0,621, même produit, ont fourni 0,606 CO^2 et 0,254 eau.

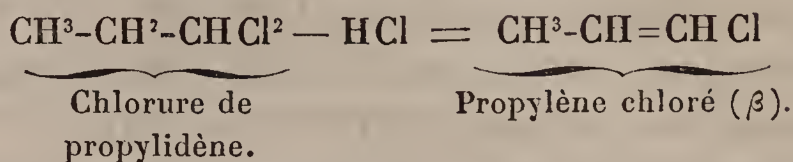
D'où :

	Expérience.	Théorie.
Cl............	62,6	62,8
C............	31,7	31,9
H............	5,4	5,3

Sa densité à + 10° a été trouvée égale à 1,143.

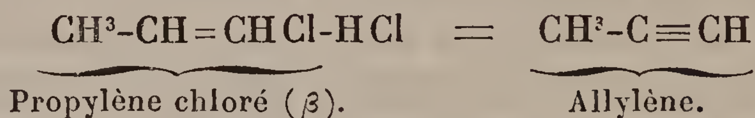
Chauffé à 100 degrés avec de la potasse et de l'alcool en

vase clos pendant quelques heures, il perd HCl et fournit le propylène chloré (β)



$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2 - HCl = CH^3\text{-}CH{=}CHCl$$

lequel à son tour, sous l'action de la potasse alcoolique à 130 degrés, perd HCl et donne de l'allylène



$$CH^3\text{-}CH{=}CHCl\text{-}HCl = CH^3\text{-}C{\equiv}CH$$

Chauffé à 100 degrés avec de l'acétate de potasse et de l'alcool, il a donné du propylène chloré (β), du chlorure de potassium, de l'acide acétique et de l'éther acétique. L'acétate de potasse le dédouble donc à la façon de la potasse libre, et le diacétate propylénique



$$CH^3CH^2\text{-}CH(C^2H^3O^2)^2$$

semble ne pas exister.

Chlorure de propylène (δ) $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$. Syn. : *Chlorure de propylène normal; chlorure de triméthylène.*

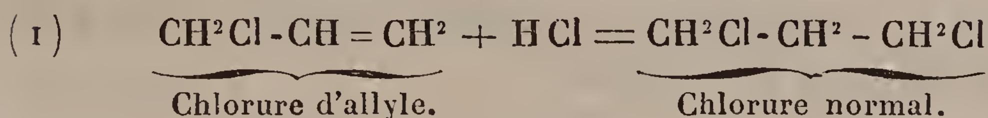
On peut l'obtenir de deux manières :

1° Par le bromure correspondant, dans lequel on substitue le chlore au brome au moyen du sublimé corrosif. Dix à douze heures d'ébullition du bromure normal avec un excès de bichlorure de mercure dans un appareil à reflux sont loin d'être suffisantes pour que la double décomposition soit complète; mais, si l'on chauffe en tubes clos à 160 degrés pendant quinze heures, le but est atteint. A l'ouverture du tube, à peine y a-t-il quelques fumées d'acide chlorhydrique. On distille au bain d'huile et l'on rectifie le liquide distillé.

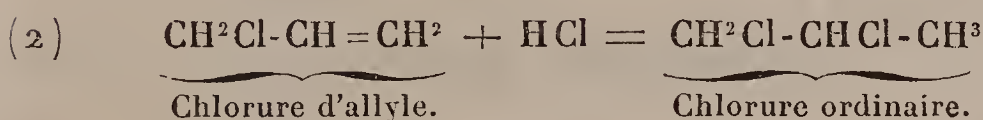
2° En éthérifiant par l'acide chlorhydrique le pro–

pylglycol normal dont le corps en question est l'éther dichlorhydrique. Il se forme à la fois les deux chlorhydrines propyléniques faciles à séparer, puisque l'une bout à 119 degrés et l'autre à 162 degrés. On trouvera les détails à propos de la monochlorhydrine propylénique normale.

J'ai enfin tenté d'obtenir ce corps par la fixation de l'acide chlorhydrique sur le chlorure d'allyle. L'acide bromhydrique et le bromure d'allyle donnant les deux bromures normal et ordinaire, j'espérais qu'il en serait de même pour l'acide HCl et le chlorure d'allyle, et qu'on obtiendrait un mélange des deux chlorures normal et ordinaire suivant les équations :



(1) $\underbrace{CH^2Cl\text{-}CH = CH^2}_{\text{Chlorure d'allyle.}} + HCl = \underbrace{CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl}_{\text{Chlorure normal.}}$



(2) $\underbrace{CH^2Cl\text{-}CH = CH^2}_{\text{Chlorure d'allyle.}} + HCl = \underbrace{CH^2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH^3}_{\text{Chlorure ordinaire.}}$

L'expérience a montré que la fixation s'effectue seulement d'après l'équation (2). Si l'on chauffe, en effet, pendant 18 heures et à 100 degrés du chlorure d'allyle avec une solution très-concentrée d'acide chlorhydrique, la couche supérieure colorée en noir violacé, étant séparée, lavée et séchée, passe en entier à la distillation avant 100 degrés. Par une série de distillations fractionnées, le produit se résout en chlorure d'allyle inaltéré qui en constitue la majeure partie, et en chlorure de propylène ordinaire bouillant à 96-97 degrés.

Le chlorure de propylène normal est un liquide mobile, incolore, d'une odeur suave, bouillant à 119 degrés sous la pression de 0,740, soit 22 degrés plus haut que le chlorure ordinaire. C'est la même différence que celle qui existe entre les points d'ébullition 143 degrés et 165 degrés des composés bromés correspondants.

0,617 liquide bouillant à 119 degrés ont donné 0,718 CO^2 et 0,301 eau.

0,530, même produit, ont fourni 1,341 chlorure d'argent.

D'où :

	Expérience.	Théorie.
C.............	31,7	31,9
H.............	5,4	5,3
Cl.............	62,6	62,8

Sa densité est de 1,201 à la température de + 15°. La potasse alcoolique bouillante lui enlève d'abord HCl, puis transforme le chlorure d'allyle résultant de cette élimination en éther éthylallyque. Les trois autres chlorures de propylène donnent au contraire un propylène chloré ou un mélange de propylènes chlorés, suivant les cas, et finalement de l'allylène.

Propylènes chlorés.

On en connaît trois : 1° le propylène chloré (α)



CH^3-CCl=CH^2,

découvert par M. Friedel, et qui résulte de la soustraction de HCl au méthylchloracétol par la potasse en présence de l'alcool; 2° le propylène chloré (β) CH^3-CH=CHCl que l'on obtient en enlevant par le même agent HCl au chlorure de propylidène, et que j'ai décrit; 3° l'éther allylchlorhydrique ou chlorure d'allyle CH^2=CH-CH^2 Cl.

Propylène chloré (β) CH^3-CH=CHCl.

Si l'on chauffe à 100 degrés en vase clos, pendant quatre ou cinq heures, du chlorure de propylidène avec un excès de potasse et de l'alcool, l'élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique a lieu. En distillant au bain-marie, condensant dans un mélange réfrigérant et précipitant

par l'eau, on voit se séparer une couche plus légère qu'on lave et qu'on sèche. On sépare facilement, par distillation, le propylène chloré (β) d'une certaine quantité de chlorure (β) qui a échappé à la réaction. On constate en outre qu'il s'est formé un peu d'allylène.

Le propylène chloré (β) est un liquide très-mobile, un peu plus léger que l'eau, d'une odeur analogue à celle de son isomère (α), brûlant avec une flamme colorée en vert sur les bords. Il bout à 35-36 degrés, l'isomère (α) bouillant, comme on sait, à 25 degrés. Un dosage de chlore a donné :

	Expérience.	Théorie.
Cl............	46,3	46,4

Mais voici deux réactions qui mettent l'isomérie hors de doute.

1° Le propylène chloré (α) s'unit à l'acide bromhydrique et ne fournit qu'un chlorobromure



$$CH^3\text{-}CClBr\text{-}CH^3$$

qui bout à 93 degrés. Le propylène chloré (β) ne le donne pas; il fournit le chlorobromure $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHClBr$, qui bout vers 110 degrés, mélangé d'un peu de chlorobromure $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Cl$ (γ') passant vers 120 degrés.

2° Le propylène chloré (α) fixe Br^2 et donne un dibromure $CH^3\text{-}CClBr\text{-}CH^2Br$ qui bout à 169-170 degrés (corrigé). Le propylène chloré (β), refroidi à —15°, se combine également avec le brome et se transforme en un dibromure $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHClBr$ bouillant à 177°-177°,5 (corrigé), c'est-à-dire 8 degrés plus haut que l'autre.

0,886 de dibromure $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHClBr$, bouillant à 177°-177°,5 (corrigé), ont donné 1,940 de chlorure et de bromure d'argent. La formule exige 1,946.

Chauffé pendant quelques heures à 130-140 degrés avec de la potasse et de l'alcool de propylène chloré (β), il fournit

de l'allylène qui a été transformé en allylénure de cuivre et régénéré par l'acide HCl étendu.

Tandis que les chlorures de propylène (α) et (β) se dédoublent par la potasse chacun en HCl et un propylène chloré unique, le chlorure de propylène ordinaire (γ), dans lequel les deux atomes de chlore appartiennent à deux groupes adjacents, donne un mélange des propylènes chlorés (α) et (β), dans lequel domine le premier. Il en est de même du chlorobromure de propylène de MM. Friedel et Silva, chlorobromure qu'ils ont regardé comme un composé unique et qu'ils ont formulé $CH^3 - CHCl - CH^2Br$. Bien que ces savants aient regardé le propylène chloré qui en dérive comme identique avec celui du méthylchloracétol, ils ont néanmoins remarqué qu'au lieu de bouillir à 25 degrés comme celui-ci, il passe de 25 degrés à 30-32 degrés, les dernières portions (30-32 degrés) possédant d'ailleurs la même composition que les premières. Cette apparente anomalie trouve son explication dans le fait que c'est un mélange des propylènes chlorés (α) et (β). On peut, en effet, les mettre en évidence et les séparer, en partie du moins, en se basant sur ce fait que l'acide bromhydrique se combine plus aisément avec le premier qu'avec le second. En traitant ce mélange à froid par une solution saturée d'acide bromhydrique en excès, on enlève entièrement, si l'action est suffisamment prolongée, le premier à l'état de chlorobromure $CH^3 - CClBr - CH^3$ bouillant à 93 degrés et seulement une fraction du second à l'état de chlorobromures (β) et (γ'), de sorte que ce qui reste est du propylène chloré (β), qu'on débarrasserait, s'il y avait lieu, des dernières traces de l'isomère (α) par un second traitement à l'acide bromhydrique. Quant au propylène chloré (α), il peut être régénéré de son chlorobromure (93 degrés) par la potasse alcoolique.

Bromure de propylène (α) CH^3-CBr^2-CH^3. Syn. : *Méthylbromacétol, dibromhydrate d'allylène, bromhydrate de propylène bromé.*

M. Linnemann a obtenu le premier ce composé en petite quantité et à l'état impur en faisant agir le perbromure de phosphore sur l'acétone. La réaction est, en effet, beaucoup moins nette qu'avec le perchlorure, et il se forme des produits très-colorés, dont les vapeurs irritent beaucoup les yeux et dont on retire une faible proportion d'un liquide bouillant de 115 à 118 degrés. MM. Friedel et Ladenburg l'ont postérieurement obtenu par l'acétone et le chlorobromure de phosphore, à l'état d'un liquide bouillant de 113 à 116 degrés, en paraissant se décomposer un peu, plus pur que celui de M. Linnemann, mais qui ne l'est pourtant pas encore complétement [1].

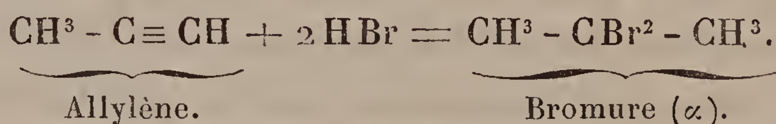
Il peut être obtenu peut-être plus aisément et à l'état de pureté parfaite : 1° par l'union directe de l'acide bromhydrique avec l'allylène, ou avec le propylène bromé (α) ; 2° par l'action de HBr sur le propylène bromé ordinaire.

Première méthode. — L'allylène s'unit directement et d'une manière assez rapide à froid avec l'acide bromhydrique employé en solution aqueuse très-concentrée et en grand excès. L'opération peut s'exécuter facilement dans une cloche sur la cuve à mercure. La rapidité de l'absorption dépend essentiellement de l'état de concentration de l'acide. Avec un acide marquant 66 degrés B. elle est complète au bout de cinq à six heures à la température zéro. Si l'on remplace l'allylène à mesure qu'il disparaît, on peut se procurer de notables quantités de

---

(1) FRIEDEL, *Annales de Chimie et de Physique*, [4], t. XVI, p. 356. L'analyse de ce produit a fourni Br = 78,24 - 78,30. La formule exige Br = 79,20.

dibromhydrate dans la même cloche, pourvu qu'on ait soin d'employer un grand excès de la solution acide très-concentrée, sans quoi, celle-ci s'appauvrissant à mesure que l'allylène est absorbé, on constate un ralentissement de plus en plus rapide dans la vitesse d'absorption. L'huile ainsi obtenue, qui est plus lourde que l'hydracide, est du bromure de propylène (α) mélangé avec une fort petite quantité de propylène bromé (α), ou monobromhydrate d'allylène, dont il est fort aisé de le séparer par quelques distillations.



$$\underbrace{CH^3 - C \equiv CH}_{\text{Allylène.}} + 2HBr = \underbrace{CH^3 - CBr^2 - CH^3}_{\text{Bromure } (\alpha).}.$$

Deuxième méthode. — La combinaison de l'acide bromhydrique avec le propylène bromé (α) donne également ce bromure très-pur; mais on peut aussi s'adresser au propylène bromé ordinaire, mélange des deux propylènes bromés (α) et (β). Il est vrai qu'il se produit en même temps que lui deux autres bromures de propylène résultant de la fixation de HBr sur le propylène (β), mais on peut le débarrasser de ces deux isomères d'une manière complète par un procédé qui sera donné à propos du propylène bromé ordinaire (p. 478-479).

Le bromure de propylène (α) est un liquide incolore, d'une odeur beaucoup moins suave que celle du bromure ordinaire, bouillant à 114°-114°,5, sous la pression 0,740. Voici les résultats de son analyse :

0,611, produit 114°-114°,5, ont donné 0,397 CO^2 et 0,168 eau.

0,520, même produit, ont donné 0,970 bromure d'argent.

D'où

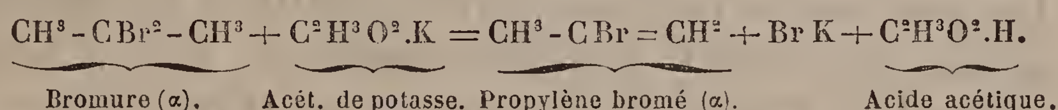
	Expérience.	Théorie.
C................	17,7	17,8
H................	3,0	2,9
Br................	79,3	79,2

Sa densité à + 10° est 1,875, comme cela résulte des nombres suivants :

Température + 10° ; poids de la substance 4,0745 ; poids de l'eau 2,174.

Le benzoate d'argent donne avec lui les mêmes cristaux clinorhombiques de benzoate que le méthylchloracétol.

L'acétate de potasse chauffé avec lui en présence de l'alcool (2 molécules du premier pour 1 molécule du second) fournit du propylène bromé (α), du bromure de potassium et de l'acide acétique dont une partie, par suite de l'alcool au sein duquel on opère, est transformée en éther acétique (1) :



$$\underbrace{CH^3 - CBr^2 - CH^3}_{\text{Bromure }(\alpha).} + \underbrace{C^2H^3O^2.K}_{\text{Acét. de potasse.}} = \underbrace{CH^3 - CBr = CH^2}_{\text{Propylène bromé }(\alpha).} + Br\,K + \underbrace{C^2H^3O^2.H.}_{\text{Acide acétique.}}$$

Traité par la potasse alcoolique, il se convertit en propylène bromé (α), bouillant de 47 à 48 degrés, et, par une action prolongée, en allylène.

Bromure de propylène (β), $CH^3 - CH^2 - CHBr^2$.

Il correspond au chlorure (β), qu'on se procure aisément, comme je l'ai dit plus haut, par le perchlorure de phos-

(1) 38 grammes de bromure de propylène (α) pur, bouillant de 114 à 115 degrés, ont été chauffés à 100 degrés dans un matras en verre épais avec 42 grammes d'acétate de potasse et 70 grammes d'alcool à 82 pour 100. L'action est lente et il faut quatre à cinq jours pour que le dépôt de bromure de potassium n'augmente plus. A l'ouverture du ballon refroidi, on constate qu'il n'y a aucune pression. On sépare le bromure de potassium, dont le poids, 24gr,5, est fort approché de celui (23 grammes) qu'exige l'équation (α). Le liquide distillé au bain d'huile contient de l'acide acétique qu'on enlève en l'agitant avec une solution aqueuse de carbonate de potasse, qui précipite un liquide plus lourd que l'eau, d'odeur suave, lequel est du propylène bromé (α) mélangé d'éther acétique. Celui-ci est enlevé en chauffant avec de la potasse aqueuse. On isole ainsi facilement le propylène bromé (α) pur, bouillant de 47 à 48 degrés. Il ne se forme point de diacétate $CH^3 - C.(C^2H^3O^2)^2 - CH^3$.

phore et l'aldéhyde propylique. L'action du perbromure de phosphore est beaucoup moins nette. Si l'on fait tomber goutte à goutte une molécule d'aldéhyde propylique sur une molécule de perbromure de phosphore contenu dans une fiole, il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Quand le perbromure est liquéfié, on distille. Le liquide se colore rapidement dès le début et de plus en plus à mesure que la distillation avance; des fumées épaisses de HBr se produisent et il reste un résidu charbonneux très-abondant, accusant une décomposition profonde. Le produit condensé, débarrassé de l'oxybromure de phosphore par l'eau froide, puis lavé à l'eau potassée et séché, est fort peu abondant. On peut en retirer une petite quantité d'un propylène bromé, sans doute le propylène bromé (β), mais il m'a été impossible d'isoler le bromure $CH^3 - CH^2 - CHBr^2$, qui doit bouillir de 131 à 133 degrés, bien qu'il s'en forme très-probablement en petite proportion [1]. Je n'ai pas été plus heureux en traitant l'aldéhyde propylique par le perbromure de phosphore et enlevant l'oxybromure par l'eau sans distiller. L'un et l'autre de ces deux essais ont porté sur 25 à 30 grammes d'aldéhyde propylique chacun.

J'ai alors tenté de me procurer ce corps par la combinaison de HBr avec le propylène bromé (β) $CH^3 - CH = CHBr$. Les deux bromures possibles prennent bien naissance tous les deux; mais, vu leurs points d'ébullition fort rapprochés, il m'a été impossible d'obtenir le composé en question à l'état de pureté par la distillation fractionnée; peut-être y parviendrait-on en opérant sur des masses considérables de produit, bien que rien ne prouve qu'il ne se passe quelque chose d'analogue à ce qu'on observe quand on distille un mélange à équivalents égaux des bromures d'éthylène et

---

[1] 0,215 de substance, passant après une seconde distillation de 125 à 140 degrés, ont donné à l'analyse Br = 75,1. La formule $C^3H^6Br^2$ exige 79,2 et celle du propylène bromé Br = 66,1.

de propylène ordinaire. En tous cas, voici les faits qui mettent l'existence de ce bromure dans le produit hors de doute.

On prend du propylène bromé (β) $CH^3-CH=CHBr$ pur (on verra plus loin comment on peut se procurer facilement ce composé) et on l'introduit dans un flacon avec 4 à 5 volumes d'une solution saturée d'acide bromhydrique. On laisse les deux corps en contact pendant quelques jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le liquide qui surnage, l'acide étant enlevé, lavé à l'eau alcaline, séché et distillé, fournit d'abord du propylène bromé (β) inaltéré; puis le point d'ébullition s'élève de plus en plus vite jusque vers 135 degrés, et tout le reste passe de 135 à 143 degrés. Soumis à une série de distillations fractionnées, ce mélange, après deux ou trois distillations, qui séparent une petite quantité de propylène bromé, passe indéfiniment de 135 à 143 degrés. On peut en retirer une certaine quantité de bromure de propylène ordinaire, mais la plus grande partie distille toujours avant 143 degrés dans les limites précédemment indiquées, surtout vers 139 à 140 degrés [1], ce qui prouve que, outre le bromure ordinaire qui semble prédominer, il y a une assez forte proportion du second bromure $CH^3-CH^2-CHBr^2$ (qui doit bouillir vers 131-133 degrés) [2].

Si, au lieu d'opérer à froid, on fait agir l'acide à chaud (à 100 degrés), la fixation de HBr marche beaucoup plus vite, mais le fond de la réaction reste le même; on obtient toujours deux bromures, comme dans le cas précédent, seu-

---

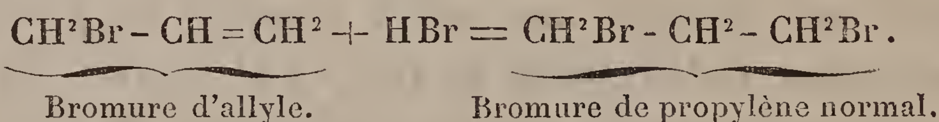
[1] Un dosage de brome effectué sur un produit 137-139 degrés a donné Br = 79,1. La théorie exige Br = 79,2.

[2] Le chlorure α bout à 69°; le bromure (α) à 114,5°; différence : 45°,5
Le chlorure γ bout à 97°; le bromure (γ) à 143°; » 46°
Le chlorure δ bout à 119°; le bromure (δ) à 165°; » 46°
Le chlorure (β) bouillant à (85-87 degrés), le bromure (β) doit bouillir à (85°-87°) + 46° = 131°-133°.

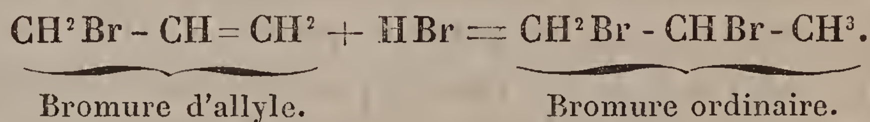
lement la proportion du bromure ordinaire paraît être plus forte.

Bromure de propylène (δ), $CH^2Br-CH^2-CH^2Br$. Syn. : *Bromure de propylène normal, bromure de triméthylène, bromhydrate de bromure d'allyle.*

Ce corps, obtenu simultanément par M. Géromont, qui le faisait connaître sous le nom de *bromure de triméthylène*, et par moi qui l'ai d'abord désigné sous le nom de *bromhydrate de bromure d'allyle*, pour rappeler son mode de génération, est le véritable homologue supérieur du bromure d'éthylène. Il résulte de la fixation de HBr sur le bromure d'allyle, fixation qui s'effectue simultanément de deux manières :



$$\underbrace{CH^2Br-CH=CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}} + HBr = \underbrace{CH^2Br-CH^2-CH^2Br}_{\text{Bromure de propylène normal.}}$$



$$\underbrace{CH^2Br-CH=CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}} + HBr = \underbrace{CH^2Br-CHBr-CH^3}_{\text{Bromure ordinaire.}}$$

Les proportions relatives des deux bromures isomériques varient d'ailleurs avec le degré de concentration de l'acide, la température, le temps de contact. Après bien des essais, je me suis arrêté au mode d'opérer suivant, qui m'a donné le meilleur rendement.

Dans une série de ballons en verre épais on introduit un volume de bromure d'allyle et $3\frac{1}{2}$ volumes de solution aqueuse bromhydrique saturée à + 10 degrés. Les ballons, préalablement scellés à la lampe, sont portés rapidement à la température de 100 degrés dans un bain d'eau, où on les laisse séjourner, quand elle est en ébullition, pendant quinze à vingt minutes. Ils sont alors retirés et ouverts dès qu'ils sont refroidis. L'huile colorée dont la densité est voisine de celle de l'acide restant, et qui tantôt le surnage, tantôt

au contraire a gagné le fond, est séparée, puis distillée après lavage et dessiccation. Il passe d'abord du bromure d'allyle inaltéré, puis le thermomètre s'élève de plus en plus vite jusque vers 140-145 degrés. On change alors de récipient et l'on recueille tout ce qui passe jusqu'à 175 degrés. En soumettant ce dernier produit 140-175 degrés à quelques distillations fractionnées, on isole aisément le bromure de propylène normal qui passe vers 164-165 degrés. Voici les résultats fournis par une opération ayant porté sur 290 grammes de bromure d'allyle. La première distillation du produit brut a donné :

1° 160-165 grammes liquide passant de 70 à 140 degrés et consistant en un bromure d'allyle inaltéré presque pur;

2° 30 grammes produit 140-160 degrés;

3° 25 grammes produit 160-163 degrés;

4° 135 grammes produit 163-170 degrés;

5° 25 grammes produit 170-185 degrés, se résolvant presqu'en entier, à une seconde distillation, en produit 163-170 degrés, qu'on joint au produit 4°.

En purifiant par distillation fractionnée, ce qui a passé au-dessus de 140 degrés, on a obtenu finalement 160 grammes bromure normal, 163-165 degrés (corrigé) et 50 à 55 grammes d'un mélange passant de 143 à 163 degrés, d'où l'on peut isoler une certaine quantité de bromure ordinaire.

Plusieurs autres opérations, effectuées dans les mêmes conditions, ont donné à peu près le même rendement.

Si, au contraire, on emploie de l'acide bromhydrique non saturé, la proportion de bromure de propylène ordinaire augmente au détriment de l'autre, d'autant plus que l'acide est moins concentré et que le temps de chauffe se prolonge. Même en employant l'acide saturé, il est bon de ne pas chauffer plus longtemps que je ne l'ai dit; car, par suite de la fixation de HBr sur le bromure d'allyle, la ri-

chesse de l'acide diminue et comme l'acide HBr étendu se fixe à chaud sur le bromure d'allyle, et le convertit principalement en bromure ordinaire, pour éviter autant que possible sa formation, il ne faut pas prolonger le contact.

Afin de montrer cette influence de concentration de l'acide HBr, je citerai l'expérience suivante :

240 grammes bromure d'allyle, traités par 3 volumes acide HBr saturé à + 20°, ont finalement donné après quelques rectifications : 90 à 100 grammes produit 162-165 et 100 grammes environ produit 140-160 degrés. Avec un acide moins concentré la proportion de bromure ordinaire augmente à mesure que la richesse de l'acide diminue et finit par devenir largement prédominante.

Le bromure de propylène normal est un liquide lourd, d'odeur suave, bouillant à 164-165 degrés (corrigé). Voici les résultats de ses analyses :

0,701 ont fourni 0,456 CO^2 et 0,192 H^2O,
0,510 ont donné 0,949 bromure d'argent;

d'où

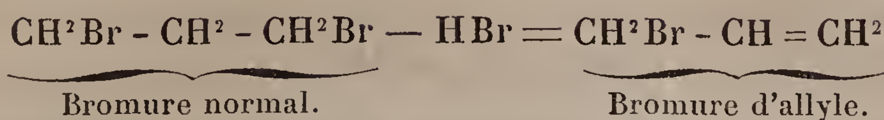
	Expérience.	Théorie.
C.	17,7	17,8
H	3,0	2,9
Br.	79,2	79,2

sa densité à la température + 13°,5 est représentée par 1,9839, comme cela résulte des nombres suivants :

Température	13°,5
Poids du bromure	13gr,985
Poids de l'eau ramenée à zéro	7gr,049
Densité	1,9839

Soumis à l'action de la potasse alcoolique il se convertit en bromure d'allyle, qui est changé lui-même en éther

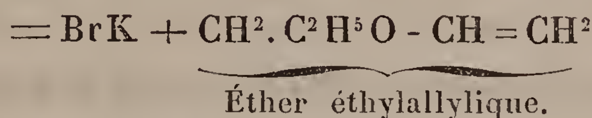
éthylallylique



$$\underbrace{CH^2Br - CH^2 - CH^2Br}_{\text{Bromure normal.}} - HBr = \underbrace{CH^2Br - CH = CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}}$$

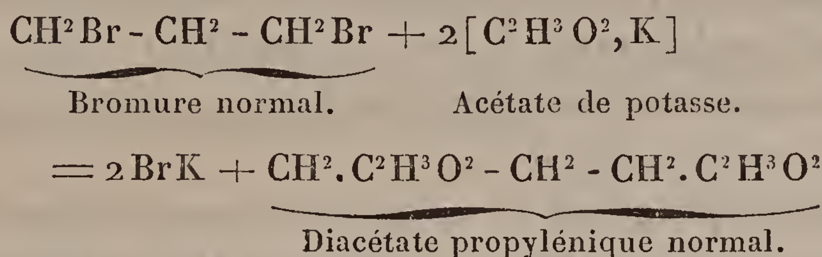


$$\underbrace{CH^2Br - CH = CH^2}_{\text{Bromure d'allyle.}} + C^2H^5O, K$$



$$= BrK + \underbrace{CH^2.C^2H^5O - CH = CH^2}_{\text{Éther éthylallylique.}}$$

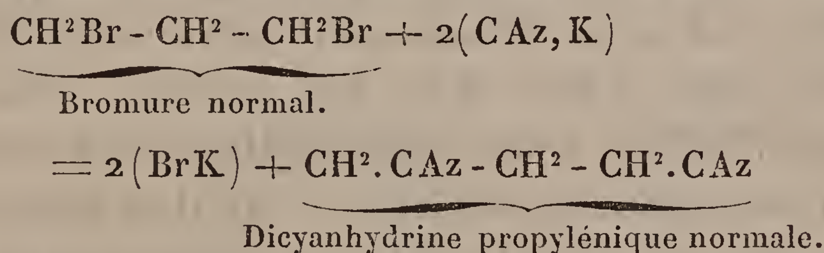
Il se prête beaucoup mieux aux doubles décompositions que le bromure ordinaire. Les acétate, butyrate, valérate, benzoate de potasse chauffés avec lui, en présence de l'alcool, soit dans un appareil à reflux, soit en vase clos à 100 degrés, le décomposent rapidement en bromure de potassium et diacétate, dibutyrate, divalérate, dibenzoate de propylène normal.



$$\underbrace{CH^2Br - CH^2 - CH^2Br}_{\text{Bromure normal.}} + \underbrace{2[C^2H^3O^2, K]}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

$$= 2BrK + \underbrace{CH^2.C^2H^3O^2 - CH^2 - CH^2.C^2H^3O^2}_{\text{Diacétate propylénique normal.}}$$

Traité de la même manière, par le cyanure de potassium, il est converti en dicyanure de propylène normal facile à transformer en acide pyrotartrique normal.



$$\underbrace{CH^2Br - CH^2 - CH^2Br}_{\text{Bromure normal.}} + 2(CAz, K)$$

$$= 2(BrK) + \underbrace{CH^2.CAz - CH^2 - CH^2.CAz}_{\text{Dicyanhydrine propylénique normale.}}$$

Tous ces composés seront étudiés plus loin aux paragraphes *Propylglycol* et *Acide pyrotartrique*.

Propylènes bromés.

Outre le bromure d'allyle, il en existe deux autres que j'ai isolés et décrits : le propylène bromé (α)



$$CH^3 - CBr = CH^2$$

et le propylène bromé (β)



$$CH^3 - CH = CHBr.$$

Le propylène bromé ordinaire n'est qu'un mélange des deux précédents (p. 477).

Propylène bromé (α) $CH^3 - CBr{=}CH^2$. Syn : *monobromhydrate d'allylène.*

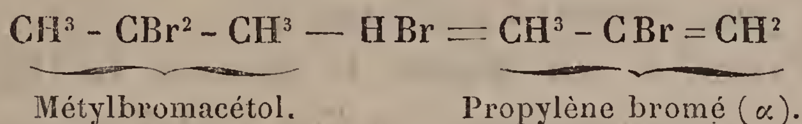
Je l'ai appelé d'abord *monobromhydrate d'allylène,* parce que l'ai obtenu pour la première fois en unissant l'acide HBr avec l'allylène, et pour le distinguer du propylène bromé. En se fixant sur l'allylène, l'acide bromhydrique le convertit principalement en dibromhydrate ou méthylbromacétol, qui est accompagné d'une certaine quantité de monobromhydrate. Celui-ci, bouillant à 47-48 degrés, tandis que le dibromhydrate bout à 114°,5, peut en être très-aisément séparé.

Pour le préparer, il vaut mieux partir du méthylbromacétol, obtenu par l'une quelconque des méthodes indiquées plus haut, et lui enlever HBr par la potasse alcoolique. Cette élimination se fait beaucoup plus difficilement avec lui qu'avec les autres, et notamment qu'avec le bromure ordinaire. Tandis qu'il suffit de faire tomber celui-ci, sous forme d'un filet continu, dans de la potasse alcoolique concentrée bouillante et en excès pour qu'il soit immédiatement détruit, et qu'il ne passe à la distillation que du propylène bromé ordinaire et de l'alcool, le bromure (α), traité de la même manière, est loin d'être décomposé intégralement; si l'on précipite en effet par l'eau le produit condensé et si l'on distille l'huile séparée, on constate qu'elle contient avec du propylène bromé (α) une très-forte proportion de bromure inaltéré.

D'un autre côté, si l'on chauffe le bromure (α) pendant quelques heures à 100 degrés avec de la potasse en excès et

de l'alcool, on le décompose bien en totalité, mais une partie du propylène bromé (α) est détruite et convertie en allylène par suite de la perte de HBr. Aussi convient-il de procéder de la manière suivante :

On chauffe à 100 degrés, pendant cinq à six heures, du bromure (α), et en agitant de temps en temps, avec de l'éthylate de sodium contenant précisément la quantité de sodium nécessaire pour enlever la moitié du brome. En précipitant par l'eau le produit distillé, quelques rectifications de l'huile lavée et séchée permettent d'obtenir le propylène bromé (α) à l'état de pureté.



$$\underbrace{CH^3 - CBr^2 - CH^3}_{\text{Métylbromacétol.}} - HBr = \underbrace{CH^3 - CBr = CH^2}_{\text{Propylène bromé }(\alpha)\text{.}}$$

C'est un liquide mobile, d'une odeur agréable qui n'a rien d'alliacé, insoluble dans l'eau, bouillant à 47-48 degrés sous la pression 0,742. Sa densité est 1,39 à la température +9° et 1,362 à la température +20°.

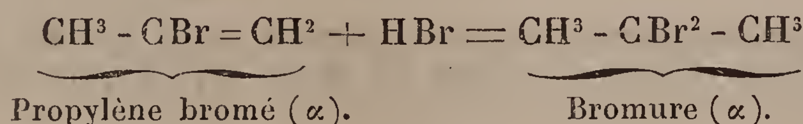
I. 0,453 propylène bromé (α) bouillant à 48 degrés, provenant de l'union directe de HBr avec l'allylène, ont fourni 0,706 bromure d'argent.

II. 0,501 propylène bromé (α) du méthylbromacétol par l'éthylate de soude, passant de 47°,5 à 48 degrés, ont fourni 0,779 bromure d'argent.

D'où

	Expérience.		Théorie.
	I.	II.	
Br............	66,3	66,1	66,1

Il se combine, soit à froid, soit à chaud, avec l'acide bromhydrique en solution concentrée : dans les deux cas on n'obtient qu'un seul composé, le bromure (α).



$$\underbrace{CH^3 - CBr = CH^2}_{\text{Propylène bromé }(\alpha)\text{.}} + HBr = \underbrace{CH^3 - CBr^2 - CH^3}_{\text{Bromure }(\alpha)\text{.}}$$

En effet :

1° On abandonne du propylène bromé (α) avec 7 à 8 volumes de solution d'acide bromhydrique à 66 degrés B. et l'on agite de temps en temps. Au bout de deux heures et demie à trois heures au plus, on voit le propylène bromé, beaucoup plus léger que l'acide, dont la densité est 1,84, tomber au fond, ce qui indique une transformation à peu de chose près complète. Lavée et séchée, cette huile passe en entier avant 116 degrés. Une seconde distillation, destinée à éliminer une très-minime quantité de propylène bromé inaltérée, la résout presque intégralement en bromure (α) pur, passant à 114°-114°,5.

2° A chaud, à 100 degrés, la fixation de HBr se fait à peu près instantanément et l'on n'obtient encore que du bromure (α) 114-115, sans traces sensibles de bromure ordinaire, dont la formation est néanmoins possible *a priori* [1].

Le propylène bromé (β), comme nous allons le voir, se comporte tout différemment.

Dibromure de propylène bromé (α) $CH^3 - CBr^2 - CH^2Br$.

Refroidi dans un mélange réfrigérant, et traité goutte à goutte par le brome, le propylène bromé (α) en fixe une molécule et se convertit en un dibromure qui bout sans décomposition à (190-191 degrés) (corrigé), d'une densité 2,33 à + 12° et 2,349 à + 8°. Un dosage de brome a donné :

Poids de la substance (190-191 degrés)...	0,607
Poids du bromure d'argent.............	1,216

[1] Je ne saurais affirmer qu'à 100 degrés il ne se produise pas une trace de bromure ordinaire. En tous cas il ne s'en fait point du tout à froid.

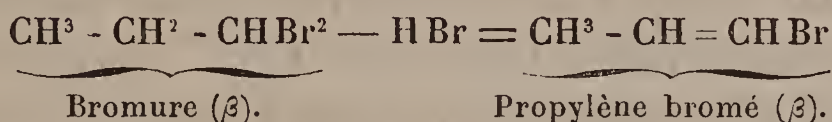
d'où

	Expérience.	Théorie.
Br............	85,2	85,3

Enfin la potasse alcoolique à 100 degrés enlève peu à peu HBr au propylène bromé (α) et le convertit en allylène. Cette élimination se fait beaucoup plus rapidement à 130-140 degrés.

Propylène bromé (β) $CH^3 - CH = CHBr$.

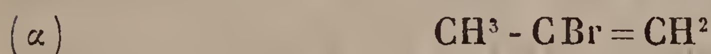
Ce corps s'obtiendrait certainement comme son correspondant chloré, en enlevant HBr par la potasse au bromure (β).



$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CHBr^2}_{\text{Bromure } (\beta).} - HBr = \underbrace{CH^3 - CH = CHBr}_{\text{Propylène bromé } (\beta).}$$

Mais, comme il m'a été impossible de me procurer ce bromure pur, j'ai dû tourner la difficulté en m'adressant au propylène bromé ordinaire, qui est un mélange des isomères (α) et (β).

Le propylène bromé ordinaire, dérivant du bromure ordinaire (γ) par perte de HBr, doit être ou



(α) $CH^3 - CBr = CH^2$

ou



(β) $CH^3 - CH = CHBr$,

ou un mélange des deux. Or il diffère, non-seulement par son point d'ébullition, mais surtout par les produits qu'il donne avec l'acide bromhydrique, du propylène bromé (α); je m'étais donc d'abord arrêté à la seconde hypothèse, pensant alors, comme tous les chimistes, que c'était un composé unique.

Mais, à mesure que j'avançais dans cette étude, bien des faits inexplicables, ou tout au moins d'une interprétation

plus que difficile, venaient s'accumuler et s'ajouter à ceux qui étaient déjà connus. Ainsi : 1° le point d'ébullition du propylène bromé, 56°,5 (Linnemann), 54 degrés (Reboul), n'est au fond qu'une moyenne, car, en réalité, il n'y a pas de point fixe, et le propylène bromé ordinaire passe de 50 à 60 degrés ; 2° l'acétate de mercure, en présence de l'acide acétique cristallisable, le transforme *partiellement* en acétone ; l'acide hypochloreux et l'oxyde de mercure le convertissent, *mais partiellement*, en acétone monochlorée (Linnemann) ; 3° l'acide bromhydrique donne avec lui une certaine quantité de bromure de propylène (α).



$$CH^3 - CBr^2 - CH^3;$$

4° l'acide iodhydrique le convertit, *mais partiellement* aussi, en iodobromure $CH^3 - CBrI - CH^3$. Tous ces faits inexplicables, si l'on regarde le propylène bromé soit comme du propylène bromé (α), soit comme du propylène bromé (β), deviennent au contraire tout simples, si c'est un mélange des deux. C'est, en effet, ce qui a lieu et ce qu'il est facile de démontrer, en isolant les deux isomères qui le constituent.

On n'y parvient point par le système des distillations fractionnées, vu la proximité des points d'ébullition des deux isomères. Cinq ou six séries de fractionnements appliqués à 250 grammes environ de propylène bromé ordinaire, passant de 50 à 60 degrés, permettent d'isoler une petite quantité de produit (49 - 52 degrés) (*a*), une très-considérable de produit (52 - 57 degrés) (*b*), passant pour la majeure partie à (54 - 56 degrés), enfin une dernière plus faible de 57 à 60 degrés (*c*). Il n'y a pas de point fixe. La première portion (*a*) est très-riche en propylène bromé (α), car l'acide bromhydrique saturé la transforme à froid en un mélange de bromure de propylène, presque exclusivement composé de bromure (α) (114 degrés) qu'on peut isoler ; le composé volatil (57 - 60 degrés) est, au contraire, riche en propylène bromé (β) et ne fournit, par l'acide brom-

hydrique, que peu ou point de bromure (α); quant à la grande masse du produit (52-57 degrés) (b), c'est un mélange qu'il est douteux qu'un nombre même considérable de distillations fractionnées pût séparer.

Mais cette séparation peut être effectuée d'une manière absolue, en se basant sur ce double fait que l'acide bromhydrique saturé se fixe bien plus rapidement sur le propylène bromé (α) que sur son isomère (β), et que la combinaison formée avec le premier (bromure α) est bien plus stable. En se résignant à sacrifier une certaine partie du second, on est sûr d'enlever la totalité du premier. Ce qui a échappé à l'action est donc le second pur.

A froid, il faut prolonger le contact avec 4 à 5 volumes de solution saturée de HBr pendant cinq à six jours, pour enlever tout le propylène bromé (α). A chaud et à 100 degrés, cinq à six heures suffisent. On enlève la couche surnageante et on la distille après lavage et dessiccation. Quelques rectifications fournissent le propylène (β) passant de 59°,5 à 60 degrés. C'est bien un produit unique, car, traité de nouveau de la même manière, le propylène bromé qui reste bout à 59,5-60 degrés, et donne toujours avec l'acide bromhydrique un mélange des deux bromures (β) et (γ) passant de 135 à 143 degrés, sans trace de bromure (α). Il reste à isoler maintenant le propylène bromé (α), enlevé complétement à l'état de méthylbromacétol (114-115 degrés). Comme il est mélangé avec deux autres bromures isomères, il faudrait bien des rectifications pour l'avoir à peu près pur. Mais, en en sacrifiant une partie, on peut, pour ainsi dire du premier coup, l'avoir complétement débarrassé des deux autres. Il suffit de se reporter à ce que j'ai dit de sa stabilité relative vis-à-vis de la potasse alcoolique (p. 473). Le mélange des trois bromures, résultant de la fixation de HBr sur le propylène bromé, étant soumis à deux ou trois distillations destinées à accumuler tout le bromure (α) qui s'y trouve dans le produit 115-135 degrés, on fait tomber

cette portion, sous forme d'un filet continu, dans une solution alcoolique concentrée et bouillante de potasse, que l'on distille rapidement. Dans ces conditions, les deux isomères du bromure (α) sont détruits complétement, tandis que lui ne l'est qu'en partie. En précipitant par l'eau et distillant le mélange des propylènes bromés et de bromure (α), qui constitue l'huile insoluble obtenue, un fort petit nombre de distillations suffisent, pour obtenir celui-ci à l'état de pureté bouillant à 114-115 degrés. Dans le cours de cette étude, j'en ai préparé ainsi 80 à 100 grammes; et quand on a du bromure de propylène ordinaire à sa disposition, c'est certainement le procédé le plus commode pour obtenir ce corps. Détruit par la potasse ou l'éthylate de soude, il fournit le propylène bromé (α), 47 - 48 degrés, avec tous ses caractères.

Le propylène bromé (β) est un liquide d'une odeur moins pénétrante que celle de l'isomère (α). Sa densité à $+19^{\circ},5$ a été trouvée égale à 1,428. Il bout à $59^{\circ},5$ - 60 degrés, sous la pression 0,740.

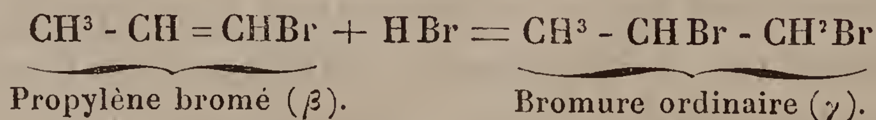
Voici les résultats fournis par un dosage de brome :

Poids de la substance.............	0,475
Poids du bromure d'argent........	0,737

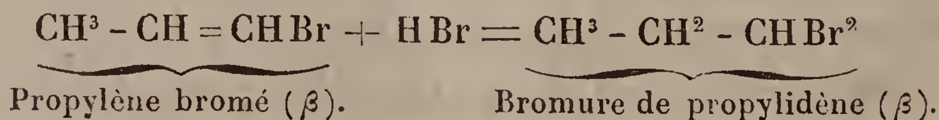
d'où

	Expérience.	Théorie.
Br.....	66,0	66,1

La façon dont il se comporte avec l'acide bromhydrique a été décrite au long (p. 468), à propos du bromure (β). Je me contente de rappeler qu'il donne les deux bromures (β) et (γ).



$$\underbrace{CH^3 - CH = CHBr}_{\text{Propylène bromé }(\beta).} + HBr = \underbrace{CH^3 - CHBr - CH^2Br}_{\text{Bromure ordinaire }(\gamma).}$$



$$\underbrace{CH^3 - CH = CHBr}_{\text{Propylène bromé }(\beta).} + HBr = \underbrace{CH^3 - CH^2 - CHBr^2}_{\text{Bromure de propylidène }(\beta).}$$

Chauffé avec de la potasse alcoolique, il perd HBr et se convertit en allylène, comme son isomère.

Dibromure de propylène bromé (β), CH^3 - CHBr - $CHBr^2$.

Lorsqu'on traite le propylène bromé (β) par le brome dans un mélange réfrigérant, la décoloration est si lente qu'il faut sortir le tube du mélange; elle se produit alors rapidement. On refroidit de nouveau, on ajoute du brome et ainsi de suite. Après lavage à l'eau potassée, on sèche sur le chlorure de calcium et l'on distille. On obtient ainsi facilement le dibromure bouillant à 200-201 degrés, (corrigé), 10 degrés plus haut que son isomère fourni par le propylène bromé (α).

La densité de ce corps est 2,356 à + 18°. Un dosage de brome a donné :

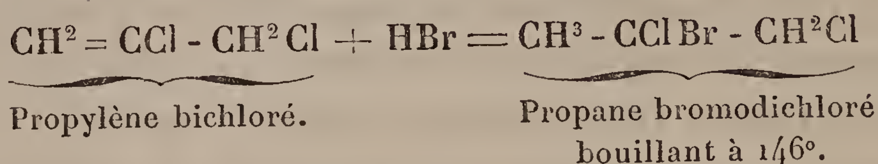
Poids de la substance........	0,575
Poids du bromure d'argent...	1,151

	Expérience.	Théorie.
Br........	85,2	85,3

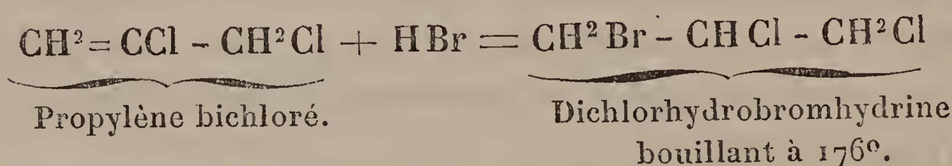
Le bromure de propylène bromé ordinaire est un mélange des deux dibromures isomériques dérivant des deux propylènes bromés (α) et (β) par la fixation de Br^2. On sait d'ailleurs que son point d'ébullition est (194-195 degrés) (LINNEMANN), ou du moins que la majeure partie du produit, comme je l'ai vérifié moi-même, passe de 194 à 196 degrés (corrigé), température intermédiaire entre 190 et 200 degrés.

La production simultanée des deux isomères (α) et (β) dans la préparation du propylène bromé ordinaire se comprend très-bien, en admettant que l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique s'effectue à la fois aux dépens du brome situé dans l'un et dans l'autre des chaînons carbonés adjacents. C'est la contre-partie exacte de ce qui se

passe, en général, quand l'acide bromhydrique se fixe sur un dérivé monobroméou monochloré $C^nH^{2n-1}Br$ ou $C^nH^{2n-1}Cl$, comme je l'ai fait voir pour l'éthylène et le propylène. Dans des recherches que je n'ai pas publiées, j'ai constaté également que le propylène bichloré $CH^2=CCl-CH^2Cl$, bouillant à 74 degrés (FRIEDEL), fournit, avec l'acide bromhydrique, deux composés faciles à séparer :



$$\underbrace{CH^2=CCl-CH^2Cl}_{\text{Propylène bichloré.}} + HBr = \underbrace{CH^3-CClBr-CH^2Cl}_{\text{Propane bromodichloré bouillant à 146°.}}$$



$$\underbrace{CH^2=CCl-CH^2Cl}_{\text{Propylène bichloré.}} + HBr = \underbrace{CH^2Br-CHCl-CH^2Cl}_{\text{Dichlorhydrobromhydrine bouillant à 176°.}}$$

Chlorobromures de propylène.

La théorie en prévoit cinq : les chlorobromures (α), (β) et (δ) correspondant aux chlorures et bromures (α), (β) et (δ); je les ai obtenus tous les trois; et deux autres $CH^3-CHCl-CH^2Br$ (γ) et $CH^3-CHBr-CH^2Cl$ (γ'), qui correspondent au chlorure (γ) ; c'est leur mélange qui constitue le chlorobromure de MM. Friedel et Silva.

Chlorobromure de propylène (α) $CH^3-CClBr-CH^3$.

C'est le composé intermédiaire entre le méthylchloracétol et le méthylbromacétol. Il est très-facile à obtenir à l'état de pureté, par l'action à froid d'une solution très-concentrée d'acide bromhydrique en excès sur le propylène bromé (α). On suit pour ainsi dire de l'œil la fixation qui s'accuse par de nombreuses stries se produisant près de la surface de séparation. On remue de temps en temps. Une ou deux rectifications le fournissent très-pur. Son isomère possible $CH^2-CCl-CH^2Br$ ne se produit pas à froid, mais à chaud; il paraît s'en former des traces.

C'est un liquide bouillant de 93 degrés à 93°,5 [1], sous la pression 0,745. Un dosage de brome et de chlore a donné :

Poids de la matière 0,852; poids des chlorure et bromure d'argent 1,790; la formule C^3H^6ClBr exige 1,793.

Sa densité à + 21° est 1,474; poids du chlorobromure 2,423; poids de l'eau corrigée 1,643; température + 21°.

La potasse alcoolique le détruit à chaud et le convertit en propylène chloré (α), puis ultérieurement en allylène.

A ce chlorobromure correspondent : 1° le chloro-iodure $CH^3 - CClI - CH^3$ de M. Oppenheim, obtenu par lui en combinant directement l'acide iodhydrique avec le propylène chloré du méthylchloracétol; 2° le bromo-iodure $CH^3 - CBrI - CH^3$, que j'ai obtenu moi-même en fixant IH sur le propylène bromé (α).

Bromo-iodure $CH^3 - CBrI - CH^3$. — Si l'on met dans un flacon 1 volume de propylène bromé (α) et 6 volumes d'acide iodhydrique très-concentré, au bout d'une heure le propylène bromé est tombé au fond sous la forme d'une huile jaunâtre, par conséquent très-lourde, et dont la production accuse une transformation très-avancée. Au bout de douze heures, on sépare cette huile et on la distille après l'avoir lavée et séchée. Quelques gouttes passent avant 145 degrés (corrigé), mais presque tout distille de 147 à 148 degrés (corrigé). Il se forme des vapeurs d'iode assez abondantes et le produit condensé est coloré. On le décolore par une goutte de mercure.

J'avais obtenu déjà ce composé avant d'avoir isolé le propylène bromé (α) par l'action à froid de l'acide iodhydrique saturé sur le propylène bromé ordinaire [1].

---

[1] C'est bien la moyenne des points d'ébullition (70 degrés) et (114°,5) des chlorure et bromure (α).

[1] *Comptes rendus,* t. LXX et t. LXXIV (1872), p. 945. — Dans la même Note j'établissais que, dans l'action de l'acide bromhydrique sur le propylène bromé ordinaire, il se formait une certaine quantité de bromure de propylène (α) $CH^3 - CBr^2 - CH^3$, bouillant à 114 à 115 degrés, iden-

C'est un liquide d'une densité 2,20 à la température $+11^{\circ}$, bouillant à 147-148 degrés (corrigé), en se décomposant partiellement avec mise en liberté d'iode.

0,806 produit ayant passé à 147-148 degrés et obtenu par le propylène bromé (α) ont donné 1,360 bromure et iodure d'argent. La formule exige 1,369.

0,655 produit passant à la même température, obtenu par le propylène bromé ordinaire, ont fourni 1,107 bromure et iodure d'argent. Théorie, 1,112.

La potasse alcoolique le détruit et fournit du propylène bromé (α) 48 degrés, qu'on peut isoler ; mais en même temps une certaine portion du bromo-iodure perd HBr et se convertit en iodhydrate d'allylène.

Chlorobromure de propylène β $CH^3-CH^2-CHClBr$.

Ce corps résulte de la fixation de HBr sur le propylène chloré (β) $CH^3-CH=CHCl$. Il est accompagné d'une certaine proportion, relativement assez faible, de l'isomère $CH^3-CHBr-CH^2Cl$, dont on peut à peu près le séparer par la distillation fractionnée. Bien que la combinaison de l'acide s'effectue beaucoup plus lentement à froid qu'à chaud, il vaut mieux opérer à froid, la proportion de l'isomère étant plus faible dans ces conditions.

---

tique avec le méthylbromacétol, et qu'à l'état impur j'avais appelé antérieurement *bromhydrate de propylène bromé*. J'ignorais à ce moment la présence du propylène bromé (α) dans le propylène bromé ordinaire, que je considérais comme étant $CH^3-CH=CHBr$ (β), tandis qu'en réalité c'est un mélange des deux. La formation des deux composés


$$CH^3-CBrI-CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3-CBr^2-CH^3$$

aurait dû m'éclairer immédiatement, mais ce n'est qu'un peu plus tard que j'ai pu séparer les deux isomères mélangés. Aussi, dans la Note en question, étais-je obligé, pour expliquer la production des deux composés qui précèdent, d'admettre une modification moléculaire peu probable du propylène bromé ordinaire, formulé $CH^3-CH=CHBr$, qui, avant de s'unir à HBr ou HI, se transformait en $CH^3-CBr=CH^2$.

J'avais constaté antérieurement la production de ce composé : 1° dans l'action de l'acide chlorhydrique fumant à 100 degrés sur le propylène bromé ordinaire ; 2° dans l'action de l'acide bromhydrique très-concentré sur le propylène chloré du chlorobromure de MM. Friedel et Silva, formation qui démontre déjà la présence du propylène chloré (β) dans ce corps, le propylène chloré (α) ne pouvant pas le donner.

Le chlorobromure (β) est un liquide d'une densité d'environ 1,59 à la température + 20°. Il bout vers 110-112 degrés. Sa formule C^3H^6ClBr est confirmée par les analyses suivantes :

0,810 produit 110-112 degrés du propylène chloré (β) ont donné 1,695 chlorure et bromure d'argent. La théorie exige 1,704.

0,515 même produit ont donné 0,429 acide CO^2 et 0,178 eau.

0,475 produit 110-112 degrés obtenu par HCl et le propylène bromé ordinaire ont donné 0,396 ac. CO^2 et 0,164 eau.

D'où

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
C.....	22,7	22,7	22,8
H.....	3,8	3,8	3,8

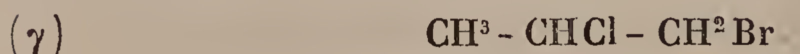
La potasse lui enlève HBr et le convertit en propylène chloré (β), qui à son tour donne de l'allylène.

Chlorobromures de propylène (γ) CH^3 - CHCl - CH^2Br *et* (γ') CH^3 - CHBr - CH^2Cl.

En faisant agir le bichlorure de mercure sur le bromure de propylène ordinaire dans un appareil à reflux, à la température d'ébullition du bromure, MM. Friedel et Silva [1]

[1] *Comptes rendus*, t. LXIII.

ont obtenu un composé C^3H^6ClBr, résultant de la substitution de 1 atome de chlore à 1 atome de brome dans le bromure. Ce chlorobromure, qui bout de 119-121 degrés, ne pouvait avoir, d'après ces savants, par suite de son mode de production, que l'une ou l'autre des formules suivantes :



(γ) $CH^3-CHCl-CH^2Br$



(γ′) $CH^3-CHBr-CH^2Cl$.

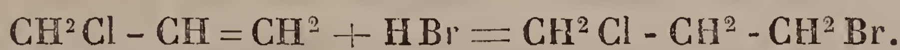
Or, en le décomposant par la potasse alcoolique qui lui enlève HBr, ayant obtenu un propylène chloré passant de 25 à 30 degrés, qu'ils ont regardé comme identique avec le propylène chloré (α) $CH^3-CCl{=}CH^2$ du méthylchloracétol, ils ont adopté pour leur chlorobromure la première des deux formules, la seule qui explique la production du propylène chloré (α).

Mais ce propylène chloré du chlorobromure (119-121 degrés), riche en propylène chloré (α), contient néanmoins une certaine proportion de l'isomère (β). Ce n'est pas un composé unique, mais un mélange des deux isomères (α) et (β), que l'on met en évidence en le traitant à froid par un excès d'acide bromhydrique fumant, comme il a été dit (p. 463). Or le propylène chloré (α) ne pouvant être donné que par le chlorobromure (γ) et l'isomère (β) par le chlorobromure (γ′), il en résulte que le composé 119-121 degrés est un mélange des deux isomères (γ) et (γ′), bouillant à la même température. Leur formation simultanée dans la réaction de MM. Friedel et Silva n'a rien d'ailleurs qui doive surprendre et rentre au contraire dans le cas général de l'ordre de phénomènes signalés dans cette étude. Pendant que 1 atome de chlore s'échange avec l'atome de brome du chaînon extrême dans une portion du bromure de propylène, dans une autre portion l'échange s'effectue entre 1 atome de chlore et l'atome de brome du chaînon médian.

Chlorobromure de propylène (δ) $CH^2Cl - CH^2 - CH^2Br$.
Syn. : *Chlorobromure de propylène normal, chlorobromure de triméthylène.*

L'acide bromhydrique en solution saturée à + 12° s'unit déjà à froid, bien que lentement, avec le chlorure d'allyle. Il est bon de chauffer en vase clos à 100 degrés pendant sept à huit heures. Le produit lavé et séché contient encore une forte proportion de chlorure d'allyle inaltéré. On le soumet à une série de distillations fractionnées qui, le chlorure d'allyle séparé, fournissent comme produit dominant le corps en question.

$$CH^2Cl - CH = CH^2 + HBr = CH^2Cl - CH^2 - CH^2Br.$$



Chlorure d'allyle. Chlorobromure normal.

C'est un liquide lourd, d'odeur suave, d'une densité 1,63 [1] à la température + 8°, bouillant à 140 - 142 degrés sous la pression 0,746. La potasse alcoolique en excès le détruit à chaud et le transforme en *éther éthylallylique*.

Il se forme en même temps que lui une certaine quantité du second chlorobromure possible $CH^2Cl - CHBr - CH^3$. En outre, le chlorobromure normal contient des traces de bromure de propylène, comme le montrent les analyses suivantes :

0,988 produit 140-142 degrés ont donné 2,059 chlorure et bromure d'argent. La théorie exige 2,079.

0,747 même produit ont donné 0,608 ac. CO^2 et 0,254 eau.

---

(1) Cette densité est un peu supérieure à la moyenne des densités des chlorure et bromure correspondants, par suite de la présence de traces de bromure de propylène.

D'où

	Expérience.	Théorie.
C.........	22,2	22,8
H.........	3,76	3,8

D'ailleurs les distillations fractionnées ont permis d'isoler une petite quantité d'un liquide passant de 142 à 165 degrés, ce qui indique la présence du bromure normal dont la production est due à une double décomposition s'opérant entre l'acide bromhydrique réagissant et le chlorure d'allyle ou le chlorobromure déjà formé, le brome de l'acide et le chlore de l'un de ces composés s'échangeant. Ce genre de double décomposition a d'ailleurs été déjà signalé, notamment par M. Friedel.

Le chlorobromure normal de propylène se produit encore lorsqu'on chauffe le bromure normal avec une quantité de bichlorure de mercure insuffisante pour la décomposition totale, ou en ne poussant pas l'action jusqu'au bout. Par une série de distillations fractionnées, on le sépare du chlorure 119 degrés et du bromure inaltéré (165 degrés).

Y a-t-il quatre propylènes isomériques correspondant aux quatre chlorures? J'ai essayé de résoudre la question en enlevant par le sodium le chlore aux chlorures, ou mieux le brome aux bromures de propylène. Les résultats ont été négatifs, et c'est toujours le même propylène $CH^3 - CH{=}CH^2$ qui s'est formé.

Le bromure (α) ou méthylbromacétol perd aisément son brome lorsqu'on le chauffe pendant sept à huit heures avec du sodium à 160 degrés dans un tube scellé très-résistant, préalablement purgé d'air. Le gaz est recueilli sur le mercure et on le fait passer dans du brome. Le brome enlevé, il reste un bromure qui bout à 143 degrés et qui a tous les caractères du bromure ordinaire. Ce résultat avait été antérieurement constaté par MM. Friedel et Ladenburg sur le méthylchloracétol.

Je n'ai pas été plus heureux avec le bromure normal. Il est décomposé par le sodium plus difficilement et exige l'intervention d'une température un peu plus haute et plus prolongée. Le gaz recueilli sur le mercure et absorbé par le brome ne régénère pas le bromure d'où il provient, mais fournit le bromure ordinaire (143 degrés). Inutile de dire que le bromure ordinaire donne dans les mêmes conditions les mêmes résultats.

Le propylène connu $CH^3-CH=CH^2$ semble donc être le seul qui existe libre, tandis qu'au contraire les chlorures, bromures et chlorobromures des quatre propylènes possibles sont des combinaisons qu'on peut obtenir. Dans ces chlorures et bromures, lorsque les deux atomes de chlore ou de brome ne se trouvent pas attachés au même atome de carbone, le corps halogène peut être remplacé par un radical d'acide, équivalent à équivalent, d'où résultent des éthers des propylglycols correspondants. Ainsi, avec le bromure de propylène ordinaire, M. Wurtz a obtenu depuis longtemps les éthers du propylglycol $CH^3-CH.OH-CH^2.OH$, qu'on en dérive en les saponifiant. De même le bromure normal fait, et mieux que le premier, la double décomposition avec les sels de potasse et d'argent, et se transforme ainsi en éthers d'un propylglycol $CH^2.OH-CH^2-CH^2.OH$, qu'on peut préparer en détruisant ces éthers par la potasse ou la baryte.

Mais lorsque les deux atomes de chlore ou de brome sont dans le même chaînon carboné, comme cela a lieu pour les chlorures


(α) $CH^3-CCl^2-CH^3$

et


(β) $CHCl^2-CH^2-CH^3$,

cette substitution de radicaux d'acides ne paraît pas pouvoir s'effectuer. Ainsi les diacétates de ces deux chlorures ou des bromures (α) et (β) n'existent pas, et par l'acétate

de potasse ou d'argent le composé perd simplement HCl ou HBr, et donne un propylène chloré ou bromé. Toutefois, avec le bromure (α), on peut obtenir un dibenzoate que l'eau seule dédouble en acétone et acide benzoïque (Oppenheim). S'il existe un ou quelques composés analogues pour le chlorure (β), on peut être à peu près sûr que l'eau et les alcalis les dédoubleraient en acide et aldéhyde propylique. Les glycols qui correspondent aux chlorures (α) et (β) peuvent aussi être regardés comme n'existant pas, ou, s'ils existent, comme fort instables et se dédoublant en H^2O et acétone ou aldéhyde propylique.

Jusqu'à présent, on ne connaît aucun glycol contenant ses deux OH attachés au même atome de carbone; mais la substitution du groupe acide CO^2H au chlore ou au brome ne comporte pas les mêmes réserves. Bien que l'expérience n'ait pas été faite, on peut regarder comme fort probable que les chlorures (α) et (β) fourniront par le cyanure de potassium deux cyanhydrènes qui, par les alcalis ou l'acide chlorhydrique, donneront les deux acides pyrotartriques $CH^3 - C(CO^2H)^2 - CH^3$ (acide diméthylmalonique) (Markownikoff) et $CH^3 - CH^2 - CH(CO^2H)^2$ (acide éthylmalonique) (Wislicenus et Ureck), tous deux connus, mais obtenus par d'autres moyens.

Quant aux chlorures ou bromures (γ) et (δ), on en dérive aisément, au moyen des cyanhydrines correspondantes, l'acide pyrotartrique ordinaire



$$CH^3 - CH.CO^2H - CH^2.CO^2H$$

pour le premier (Simpson), et l'acide pyrotartrique normal



$$CH^2.CO^2H - CH^2 - CH^2.CO^2H$$

pour le second (Reboul). Cet acide normal et ses principaux sels seront décrits plus loin, à la suite du propylglycol normal et de ses éthers.

SECONDE PARTIE.

PROPYLGLYCOL NORMAL ET DÉRIVÉS.

Propylglycol normal $CH^2.OH - CH^2 - CH^2.OH$.

Ce corps, obtenu pour la première fois, mais à l'état impur, par M. Géromont, est le véritable homologue immédiatement supérieur du glycoléthylénique. Il est aisé de se le procurer au moyen du bromure de propylène normal, qui est son éther dibromhydrique, qu'on transforme en diacétate propylénique par double décomposition avec l'acétate de potasse.

$$\underbrace{CH^2Br - CH^2 - CH^2Br}_{\text{Brom. de propylène norm.}} + \underbrace{2(C^2H^3O^2,K)}_{\text{Acét. de potasse.}} = 2BrK + \underbrace{CH^2.C^2H^3O^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2.C^2H^3O^2}_{\text{Diacétate propylénique, etc.}}.$$

Ce diacétate propylénique est ensuite saponifié par la potasse, ou mieux par la baryte, en présence de l'eau. Voici le détail d'une opération exécutée sur 170 grammes de bromure normal pur, bouillant de 164 à 165 degrés (corrigé).

170 grammes de bromure normal sont traités par 180 grammes d'acétate de potasse en présence de 350^{gr} d'alcool de 84 à 85 degrés C., dans une fiole à fond plat surmontée d'un réfrigérant ascendant. La décomposition est à peu près terminée au bout de douze à quinze heures ; elle marche plus vite si l'on opère en vase clos à la température de 100 degrés, en remuant de temps en temps. Dans ce dernier cas, quelques heures suffisent. Le bromure potassique est séparé et lavé avec de l'alcool absolu qu'on joint à la liqueur alcoolique décantée du bromure. On distille d'abord au bain d'eau pour sé-

parer l'alcool, on enlève un nouveau dépôt assez peu abondant de bromure de potassium qui s'est formé et l'on distille au bain d'huile en recueillant à part ce qui passe de 200 à 215 degrés (température donnée par un thermomètre plongeant dans la vapeur). Cette portion redistillée passe presque en entier de 208 à 211 degrés : c'est du diacétate propylénique normal. On en a ainsi obtenu 111 grammes; quant au bromure de potassium, il pesait 185 grammes, c'est-à-dire à peu de chose près ce qu'exigeait la théorie.

Ces 111 grammes ont été saponifiés par de l'hydrate de baryte cristallisé qu'on a projeté par portions successives dans le liquide contenu dans une fiole plongée dans l'eau bouillante. En agitant de temps en temps, la couche huileuse surnageant la solution aqueuse de baryte et d'acétate a disparu, et l'on a arrêté l'addition de la baryte quand, au bout d'une heure ou deux, la liqueur possédait la réaction franchement alcaline de la baryte. Théoriquement, il aurait fallu, pour saponifier ces 111 grammes de diacétate, 216 grammes de l'hydrate $BaO + 9H^2O$; l'expérience a montré qu'il en fallait plus de 210 grammes et moins de 225 grammes. Le diacétate était donc pur et non mélangé de mono-acétate. Le léger excès de baryte ayant été précipité par un courant d'acide carbonique, on a fait bouillir quelques instants, et abandonné au repos. Il s'est déposé une grande quantité d'acétate de baryte qu'on a lavé avec de l'alcool absolu après avoir décanté la liqueur surnageante qui a été concentrée au bain-marie. On lui a ajouté l'alcool de lavage : nouveau dépôt d'acétate de baryte qui a été séparé et lavé de la même façon. Finalement les solutions alcooliques ayant été distillées au bain d'huile, quand l'alcool a eu passé, le thermomètre intérieur est monté de plus en plus rapidement jusque vers 210 degrés. On a recueilli ce qui a passé de 210 à 230 degrés, moment où il ne passe plus rien et où il ne reste qu'un peu d'acétate de ba-

ryte dans le vase distillatoire. Ce liquide redistillé s'est résolu presque entier en propylglycol normal pur : on en a obtenu 42 à 43 grammes [1].

Le *propylglycol normal* $CH^2.OH - CH^2 - CH^2.OH$ est un liquide incolore, très-épais, de saveur sucrée, d'une densité D = 1,053 à la température + 19°.

Poids de la substance.....	3gr,5685
Poids de l'eau corrigé.....	3gr,382
Température + 19°.	

Il bout entre 215 et 216 degrés corrigés (4 degrés de correction). L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il a donné à l'analyse :

Poids de la substance (215-216 degrés).....	0,593
Poids de l'acide carbonique...............	1,035
Poids de l'eau..........................	0,575

d'où

Expérience.		Théorie.	
C.......	47,6	C.......	47,4
H......	10,77	H.......	10,53

Chlorhydrines propyléniques normales. — On sature à froid de gaz chlorhydrique sec du propylglycol normal et l'on chauffe en tube clos à 100 degrés pendant cinq à six heures. Après refroidissement, on ouvre le tube, on sature de nouveau de gaz chlorhydrique le liquide devenu épais, et l'on chauffe de nouveau après avoir fermé à la lampe. Au bout de quelque temps, on voit se séparer une couche éthérée qui surnage et dont le volume est environ moitié de celui du liquide inférieur. Par le refroidissement cette couche plus légère devient plus lourde et gagne la partie inférieure

(1) Le poids de l'acétate de baryte recueilli a été trouvé égal à 160 grammes.

du tube. Séparée, lavée, séchée et distillée, elle se résout en grande partie en un liquide chloré d'odeur suave, qu'on purifie par quelques distillations. Ce liquide bout à 119 degrés ; la potasse alcoolique en excès le convertit en éther éthylallylique. Par son point d'ébullition, sa composition et ses propriétés, il est identique au chlorure de propylène normal, obtenu par double décomposition entre le bromure normal et le bichlorure de mercure. C'est l'éther dichlorhydrique du propylglycol, formé par éthérification directe de celui-ci.

L'autre liquide, de volume sensiblement double, se résout en grande partie par la distillation fractionnée en un corps huileux, bouillant de 160 à 162 degrés (corrigés) ; il n'y a que fort peu de propylglycol qui ait échappé à l'éthérification. Ce liquide (160-162 degrés) est la monochlorhydrine propylénique normale.

En opérant comme il vient d'être dit, on obtient donc à la fois les deux chlorhydrines et en proportions à peu près égales. J'ai tenté d'éviter la formation de la dichlorhydrine en me bornant à chauffer à 100 degrés, en vase clos, du propylglycol saturé d'acide chlorhydrique, sans saturer ensuite de nouveau comme précédemment. Il ne se sépare dans ce cas aucune couche éthérée ; le liquide soumis à la distillation fractionnée m'a fourni une quantité assez considérable de propylglycol inaltéré, mais les deux éthers chlorhydriques se sont encore produits ; seulement la proportion de monochlorhydrine était environ triple de celle de la dichlorhydrine.

La monochlorhydrine propylénique normale

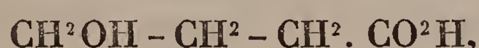


$$CH^2.OH - CH^2 - CH^2.Cl$$

est un liquide incolore, huileux, bouillant sans décomposition à 160-162 degrés (corrigés), sa densité à + 17° a été trouvée égale à 1,132.

Poids de la substance.........	$1^{gr},5515$
Poids de l'eau corrigé..........	$1^{gr},3685$
Température... + 17°.	

Elle est soluble dans l'eau, mais non en toutes proportions. L'acide HCl la convertit en chlorure de propylène normal. Avec le cyanure de potassium en présence de l'alcool, elle fournira certainement la monocyanhydrine $CH^2.OH - CH^2 - CH^2.CAz$, qui, par la potasse ou l'acide chlorhydrique, doit donner l'acide



$$CH^2OH - CH^2 - CH^2. CO^2H,$$

homologue supérieur de l'acide éthylénolactique. Cet acide oxybutyrique normal serait identique avec celui que M. Saytzeff a dérivé de l'aldéhyde succinique.

L'analyse de la monochlorhydrine propylénique a donné les résultats suivants :

I.	Poids de la substance bouillant à (160-162) degrés............	0,392
	Poids de l'acide carbonique.......	0,547
	Poids de l'eau..................	0,269
II.	Poids de la substance...........	0,417
	Poids du chlorure d'argent......	0,620

d'où

	Expérience.	Théorie.
C............	38,05	38,09
H............	7,6	7,4
Cl............	37,2	37,5

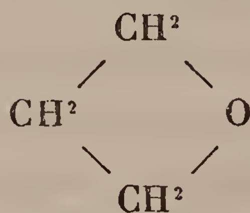
Oxyde de propylène normal et polyoxypropylènes.

La monochlorhydrine propylénique semble s'attaquer fort mal par une solution aqueuse, même très-concentrée, de potasse bouillante. Au bout d'un quart d'heure d'une ébullition modérée, il s'est condensé, dans le récipient refroidi

par un mélange de glace et de sel, une certaine quantité d'un liquide qui, privé d'eau par le carbonate de potasse et rectifié, fournit un peu d'oxyde de propylène; mais plus de la moitié du produit employé reste encore dans la fiole sous la forme d'une couche oléagineuse qui surnage la solution de potasse et sur la nature de laquelle je vais revenir.

Il vaut beaucoup mieux faire agir la potasse solide réduite en poudre grossière; on chauffe et, au bout d'un certain temps, on voit se produire une réaction qui cependant n'est pas très-vive. On cesse de chauffer à ce moment. Le produit est condensé avec soin dans un récipient où l'on a placé un excès de carbonate de potasse rougi, avec lequel on le laisse en digestion; on distille au bain d'eau bouillante et l'on dessèche de nouveau le produit condensé. En le rectifiant, on obtient l'oxyde de propylène à l'état de pureté.

L'oxyde de propylène normal



est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante, soluble dans l'eau en toutes proportions, se combinant énergiquement avec le brome. Il bout vers 50 degrés et a donné à l'analyse :

Poids de la substance..........	0,258
Poids de l'acide carbonique....	0,584
Poids de l'eau..............	0,247

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
C..........	61,7	62,0
H..........	10,6	10,4

Ce serait un corps intéressant à étudier; malheureusement il est difficile à se procurer en quantité un peu notable.

Polyoxypropylènes. — Si l'on ajoute de l'eau à ce qui reste dans la fiole où la potasse solide a réagi sur la monochlorhydrine, on voit se séparer une couche huileuse abondante qu'on fait bouillir quelque temps avec la solution concentrée de potasse, pour achever de détruire une petite quantité d'un corps chloré qui s'y trouve. Après refroidissement, si l'on reprend par l'éther, et si, après avoir chassé l'éther au bain d'eau bouillante, on distille, on peut séparer une petite quantité d'un liquide qui bout vers 160-170 degrés et qui paraît, d'après son analyse, être du dioxypropylène retenant quelques traces d'un corps chloré (monochlorhydrine). De 170 à 320 degrés il ne passe presque rien; ce qui reste au-dessous de 320 degrés, et qui constitue de beaucoup la majeure partie du produit, est un liquide visqueux insoluble dans l'eau, qui, analysé, a fourni les mêmes résultats que l'oxyde de propylène.

0,328, substance au-dessus de 320 degrés, ont donné 0,739 d'acide carbonique et 0,312 eau, d'où $C = 61,45$; $H = 10,56$. La formule $(C^3H^6O)^n$ exige $C = 62,0$, $H = 10,34$; il y a une trace d'un corps chloré.

C'est donc un mélange de polyoxypropylènes. L'oxyde de propylène, composé diatomique, se polymérise en partie au moment où il se forme.

Diacétate propylénique normal



$$C^2H^3O^2.\,CH^2-CH^2-CH^2.\,C^2H^3O^2.$$

J'ai dit plus haut comment on l'obtenait par double décomposition entre le bromure de propylène normal et l'acétate de potasse en présence de l'alcool. Je l'ai également préparé en chauffant pendant trente-six heures à 100 degrés, en présence de l'acide acétique cristallisable, un mélange de 2 molécules d'acétate d'argent et de 1 molécule

de bromure normal. Le dépôt est lavé avec de l'éther qu'on chasse au bain d'eau, puis on distille au bain d'huile, en recueillant à part ce qui passe de 200 à 212 degrés. Une ou deux rectifications fournissent le produit pur.

C'est un liquide incolore, huileux, d'une légère odeur acétique, soluble dans 8 à 10 volumes d'eau. Il bout à 209-210 degrés (corrigé). Sa densité est 1,070 à + 19°.

Poids du liquide..........	$2^{gr},923$
Poids de l'eau corrigée......	$2^{gr},728$
Température..............	+ 19°

Il a donné à l'analyse :

Poids du produit (209°-210°).....	0,385
Poids de l'acide carbonique........	0,740
Poids de l'eau..................	0,269

d'où

	Expérience.	Théorie.
C.....	52,3	52,5
H.....	7,7	7,5

Enfin, 100 parties de ce composé ont exigé, pour leur saponification, 232 parties d'hydrate de baryte cristallisé $BaO, 9H^2O$. La formule $C^5H^{12}O^4$ du diacétate exige 231 parties ; celle du mono-acétate $C^4H^{10}O^3$, 148 parties. Le composé ne renferme donc pas de mono-acétate.

La potasse et la baryte aqueuses le transforment rapidement à l'ébullition en acétate et propylglycol normal.

Divalérate propylénique normal



$$CH^2.C^5H^9O^2 - CH^2 - CH^2.C^5H^9O^2.$$

La valérate d'argent, chauffé pendant quatre à cinq jours à 100 degrés avec du bromure de propylène normal et de l'éther, m'a donné, par la rectification de la solution

éthérée, de l'acide valérique et un liquide passant de 250 à 275 degrés, et qui est un mélange de mono et divalérine propyléniques, que je n'ai pu séparer par la distillation fractionnée, faute d'une quantité de matière suffisante [1].

On réussit beaucoup mieux par l'action du bromure normal sur le valérate de potasse : 15 grammes de valérate de potasse sont chauffés dans un ballon scellé à 100 degrés pendant sept à huit heures, avec de l'alcool à 90 pour 100, et la quantité équivalente de bromure normal. Au bout de trois ou quatre heures, le dépôt de BrK n'augmente plus sensiblement. On distille au bain d'eau bouillante, pour séparer la majeure partie de l'alcool, puis on ajoute de l'eau qui sépare l'éther valérique du propylglycol. En le distillant, il passe d'abord un peu d'alcool, puis le thermomètre monte de plus en plus vite jusque vers 255-260 degrés (corrigé). Tout a passé à 272 degrés. Il ne s'est point formé de valérate d'éthyle, du moins en quantité sensible. Une ou deux rectifications de ce produit le résolvent en grande partie en divalérate propylénique passant à 269-270 degrés (corrigé) (correction 6 degrés).

C'est un liquide insoluble ou peu soluble dans l'eau, d'une odeur valérique prononcée, d'une densité 0,980 à $+12^\circ$.

Poids de l'éther (269°-270°).....	1,927
Poids de l'eau..................	1,968
Température.....................	$+12^\circ$

---

[1] L'analyse du produit brut 250-275 a donné C = 61,24, H = 10,14. La monovalérine exige C = 60,0 et H = 10,0 ; celle de la divalérine C = 63,9, H = 9,8.

En rectifiant et analysant le produit 265-270 degrés, on a trouvé C = 63,2, H = 10,1, nombres fort voisins de ceux qu'exige l'éther divalérique.

L'acide valérique et la monovalérine proviennent sans aucun doute de la présence d'une petite quantité d'eau dans l'éther employé, laquelle a saponifié à moitié une portion de la divalériane formée.

Les alcalis aqueux le saponifient aisément. Il a donné à l'analyse :

	Expérience.	Théorie.
C.....	63,6	63,9
H.....	10,0	9,8

Dibenzoate propylénique normal



$CH^2.C^7H^5O^2 - CH^2 - CH^2.C^7H^5O^2.$

On l'obtient aisément, et le rendement est à peu près théorique, en chauffant en vase clos à 100 degrés pendant trois à quatre jours 2 molécules de benzoate d'argent bien sec et 1 molécule de bromure de propylène normal, additionnés d'éther anhydre.

On filtre, on lave à l'éther le dépôt de bromure d'argent et l'on agite, à plusieurs reprises, avec un peu de chaux éteinte. On filtre et l'on soumet à l'évaporation spontanée. Le sirop obtenu, mis dans le vide sur l'acide sulfurique, est resté liquide au bout de trois jours; mais, en le retirant et le transvasant, il s'est pris immédiatement en une masse solide cristalline composée d'aiguilles enchevêtrées qu'on a pressées entre des doubles de papier. En redissolvant dans l'éther anhydre, celui-ci abandonne, par l'évaporation spontanée, le dibenzoate en magnifiques cristaux appartenant au type orthorhombique.

Voici les résultats de son analyse :

0,4705 dibenzoate ont donné 1,239 ac. CO^2 et 0,248 eau. D'où

	Expérience.	Théorie.
C..................	71,8	71,8
H..................	5,8	5,6

Il fond à + 53°, mais reste liquide bien au-dessus de son point de fusion, souvent pendant longtemps; quand il se solidifie de nouveau, le thermomètre plongé dans la masse remonte brusquement à + 53°. Il présente le phénomène de la surfusion au plus haut degré. J'en ai con-

servé de fondu dans un tube scellé pendant trois jours à la température $+23°$; l'agitation ne le solidifiait pas. Le quatrième jour je l'ai trouvé pris en masse.

Les alcalis aqueux le saponifient rapidement. L'air humide produit, mais lentement, le même effet.

TROISIÈME PARTIE.

ACIDE PYROTARTRIQUE NORMAL ET PYROTARTRATES NORMAUX.

Acide pyrotartrique normal ou triméthylène dicarbonique



$CO^2H.CH^2 - CH^2 - CH^2.CO^2H.$

La préparation de cet acide est facile, et le rendement de l'opération par laquelle on se le procure est presque théorique. On commence par transformer le bromure de propylène normal en dicyanure, en chauffant au bain d'eau et au réfrigérant ascendant, ou plus simplement à 100 degrés en vase clos, 1 molécule du bromure avec 2 molécules de cyanure de potassium pulvérisé en présence de l'alcool ordinaire. On voit, dès le début, se déposer beaucoup de bromure de potassium, et la réaction est terminée au bout de quelques heures. Elle marche beaucoup plus vite qu'avec le bromure de propylène ordinaire. Après séparation par filtration du bromure de potassium, et lavage à l'alcool absolu, on distille au bain d'eau bouillante, pour enlever la majeure partie de l'alcool, puis à feu nu, jusqu'à ce que le thermomètre marque 140 à 150 degrés. Ce qui reste est du dicyanure impur auquel on ajoute, après refroidissement, $2\frac{1}{2}$ volumes environ d'acide chlorhydrique fumant. Le mélange s'échauffe beaucoup, et l'on voit se déposer une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, même à chaud; néanmoins, pour terminer complétement la réaction, il est bon de sceller le vase à la lampe et de

chauffer à 100 degrés pendant une heure ou deux. Par le refroidissement tout se prend en masse. On évapore au bain-marie pour se débarrasser de la majeure partie de l'acide chlorhydrique en excès, ce qui est fort long, puis on reprend par de l'alcool absolu froid qui laisse le chlorhydrate d'ammoniaque et dissout l'acide pyrotartrique. Cette solution alcoolique foncée est distillée après addition d'un léger excès de baryte hydratée, cristallisée, dont on détermine exactement le poids [1]. On reprend par l'eau chaude le résidu salin notablement coloré de pyrotartrate de baryum, on décolore par le noir animal lavé à l'acide HCl, et l'on décompose la solution barytique par une solution d'acide sulfurique étendu contenant précisément la quantité d'acide sulfurique exigée par le poids de baryte employée. Après filtration et lavage, l'évaporation fournit une belle cristallisation d'acide pyrotartrique normal. Une opération effectuée sur 200 grammes de bromure de propylène normal a donné 106 à 107 grammes d'acide cristallisé pur. La théorie eût exigé 130 grammes.

L'acide pyrotartrique normal cristallise par refroidissement lent de la solution aqueuse concentrée en lamelles appartenant au type clinorhombrique et hémièdres. Les angles sont approximativement

$$mm = 118°46', \quad mp = 68°28', \quad ph^1 = 48°10'.$$

Il n'y a pas d'autres faces. Il existe un clivage très-facile parallèle à h^1; par suite de ce clivage ou par hémiédrie, les cristaux ont parfois un aspect triangulaire, deux des faces m ayant disparu. Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie, et l'un des systèmes d'anneaux serait sur la face p [2].

---

(1) On évite ainsi l'éthérification d'une partie notable pyrotartrique, surtout s'il reste encore de l'acide chlorhydrique.

(2) Je dois ces déterminations, ainsi que celles relatives au pyrotartrate acide d'ammonium, à l'obligeance de M. Friedel. Je l'en remercie.

Son analyse a donné :

Poids de la substance................	0,364
Poids de l'acide carbonique...........	0,603
Poids de l'eau..........	0,198

d'où

	Expérience.	Formule $C^5H^8O^4$.
C.............	45,2	45,4
H............	6,0	6,0

Son point de fusion déterminé, soit par la méthode ordinaire, soit au moyen d'un thermomètre plongé dans l'acide fondu dont on observe l'indication constante lors de la solidification de la masse qu'on agite, a été trouvé égal à 96°,5. Soumis à l'action de la chaleur il fond d'abord; puis, à mesure que la température s'élève, il perd un peu d'eau et distille sans altération sensible à 299 degrés (corrigés), 291 degrés (non corrigés). Il paraît perdre des traces d'eau quand il distille; mais, si la distillation marche rapidement, la composition de l'acide distillé ne diffère pas sensiblement de celle de l'acide primitif et le point de fusion ne s'est que légèrement abaissé.

Point de fusion de l'acide distillé, 94°-94°,5; l'analyse a donné :

	I.	II.
Poids de l'acide distillé...	0,412	0,2085
Poids de l'ac. carbonique.	0,6845	0,348
Poids de l'eau.........	0,232	0,119

	Expérience.			
	I.	II.	Formule $C^5H^8O^4$.	Anhydride $C^5H^6O^3$.
C....	45,5	45,5	45,5	52,6
H....	6,2	6,3	6,0	5,26

Il ne se produit donc que des traces d'anhydride dans ces conditions.

L'acide pyrotartrique normal est très-soluble dans l'eau froide dont 1p,20 dissout 1 partie d'acide à la température + 14°. L'alcool et l'éther absolu le dissolvent également très-bien; l'évaporation spontanée de sa solution éthérée l'abandonne en belles lamelles disposées en groupements dendritiques.

Par son mode de production, son point de fusion et la manière dont il se comporte sous l'action de la chaleur, cet acide se distingue nettement de ses trois isomères, l'acide pyrotartrique ordinaire, l'acide éthylmalonique et l'acide diméthylmalonique. Son individualité s'accuse encore par la composition de la plupart de ses sels, et notamment par celle de ses sels neutres de baryte et de zinc.

Chlorure pyrotartrique normal



$$COCl.CH^2-CH^2-CH^2.COCl.$$

Il s'obtient par l'action de 2 molécules de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide pyrotartrique. C'est un liquide lourd, d'odeur irritante, bouillant à 216-218 degrés (corrigés), en s'altérant notablement. Il brunit peu à peu, même en le conservant en tube scellé. L'eau le décompose rapidement à chaud, lentement à froid, en acide chlorhydrique et acide pyrotartrique. L'air humide produit le même effet; abandonné dans une capsule au contact de l'air, il est transformé du jour au lendemain en acide pyrotartrique normal cristallisé.

0,414 décomposés par l'eau ont donné 0,708 chlorure d'argent; d'où Cl = 42,3. La formule exige Cl = 42,0. Ce léger excès de chlore est dû à une trace de perchlorure de phosphore.

Pyrotartrique normal diéthylique



$$CO^2C^2H^5.CH^2-CH^2-CH^2.CO^2C^2H^5.$$

On se le procure soit en saturant de gaz chlorhydrique

une solution d'acide normal dans l'alcool absolu, soit en décomposant par l'alcool le chlorure pyrotartrique.

La première méthode est la plus commode. Après avoir saturé la solution alcoolique de l'acide par l'acide chlorhydrique gazeux, on distille, pour chasser l'excès d'acide, l'alcool et l'eau, et, quand ces corps ont passé à la distillation, on voit le thermomètre monter rapidement jusque vers 240 degrés. On change de récipient et l'on recueille ce qui passe de 240 à 260 - 265 degrés. C'est un mélange d'éther pyrotartrique et d'acide non éthérifié. Ce qui reste dans le vase distillatoire est riche en acide pyrotartrique et se prend en masse cristalline par le refroidissement.

Le liquide qui a passé de 240 - 265 degrés est mis en digestion avec une solution de carbonate de potasse en excès qui lui enlève l'acide pyrotartrique contenu. La couche éthérée qui reste est séparée et distillée. Sauf les deux ou trois premières gouttes, elle passe en entier de 230 - 235 degrés (non corrigés). Redistillée elle fournit le pyrotartrate diéthylique normal à l'état pur.

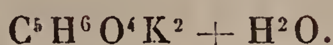
C'est un liquide incolore, d'une odeur assez désagréable, d'une densité 1,025 à la température + 21°. Insoluble ou peu soluble dans l'eau, il se dissout très-facilement dans l'alcool. Il bout d'une manière constante et sans décomposition à 236°,5 - 237 degrés (corrigé). Il a donné à l'analyse :

Poids de la substance...........	0,263
Poids de l'acide carbonique......	0,552
Poids de l'eau.................	0,205

d'où

	Expérience.	Théorie.
C.............	57,2	57,4
H.............	8,6	8,5

Pyrotartrate normal de potasse (neutre)



$C^5H^6O^4K^2 + H^2O$.

Il s'obtient en neutralisant exactement une solution de l'acide par du carbonate de potassium pur. Par l'évaporation on a un sirop épais qu'on abandonne dans le vide sur l'acide sulfurique. Il se dépose sous la forme de mamelons vermiculés déliquescents qui grimpent sur les parois du vase.

0,518, séchés à 145 degrés jusqu'à ce que le poids soit constant, ont perdu 0,040 eau.

0,476 sel séché à 145 degrés, transformés en carbonate de potasse par la calcination, puis en chlorure par l'acide chlorhydrique en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, ont donné 0,338 chlorure de potassium, d'où l'on tire :

	Expérience.	$C^5H^6O^4K^2 + H^2O$.
Eau........	7,7	7,9
Potassium...	34,1	34,5

Sel acide, $C^5H^7O^4K$. — En neutralisant l'acide pyrotartrique normal par le carbonate de potassium et ajoutant autant d'acide qu'on en a déjà employé, par concentration au bain-marie de la solution, on obtient, en la laissant refroidir, une belle cristallisation du sel en lamelles incolores, très-solubles dans l'eau, mais non déliquescentes, inaltérables à l'air et anhydres. Un dosage de potassium, effectué par la méthode qui vient d'être indiquée à propos du sel neutre, a donné $K = 22,6$. La formule exige $K = 22,9$.

Pyrotartrate normal de soude neutre $C^5H^6O^4Na^2$ (à 145 degrés). — En neutralisant exactement l'acide pyrotartrique normal par du carbonate de soude pur et évaporant en consistance sirupeuse, la solution donne des pellicules à sa surface libre, mais ne cristallise pas par le refroidissement. Abandonné sous une cloche avec de l'acide sulfurique, le sirop épais fournit des lamelles mal définies qui

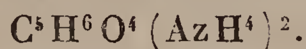
blanchissent au fur et à mesure qu'elles se forment, en s'effleurissant. On pulvérise au bout d'un certain temps et l'on sèche de nouveau sur l'acide sulfurique pendant une douzaine de jours. Dans ces conditions, le sel retenait encore $\frac{1}{2}H^2O$. En effet, 0,409 séchés à 145-150 degrés ont perdu 0,020, soit 4,8 pour 100. D'un autre côté, le sel séché à 145 degrés est anhydre, comme le fait voir l'analyse suivante :

0,389 sel séché à 145-150 degrés ont fourni par la calcination 0,232 carbonate de soude, soit 25,8 pour 100 Na. La formule $C^5H^6O^4Na^2$ exige Na = 26,1.

Très-soluble dans l'eau, il est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool, à l'état d'une masse blanche très-volumineuse.

Le *sel acide* se prépare comme le sel correspondant de potasse. Convenablement concentrée par évaporation au bain-marie, la solution abandonne par refroidissement des cristaux prismatiques allongés qui s'effleurissent à l'air. L'alcool le précipite de la solution aqueuse. Séché à 150 degrés il paraît conserver $2H^2O$, car un dosage de sodium à l'état de carbonate de soude a donné Na = 11,9, la formule $C^5H^6O^4Na^2 + 2H^2O$ exigeant Na = 12,1.

Pyrotartrate normal d'ammoniaque (*neutre*)



$$C^5H^6O^4(AzH^4)^2.$$

Ce sel, qui est anhydre, ne peut s'obtenir en évaporant une solution de l'acide neutralisée par l'ammoniaque, car elle perd de l'ammoniaque en devenant acide, rapidement si l'évaporation a lieu à chaud, lentement si elle s'effectue à froid. Le produit final est le sel acide. Il faut, pour l'obtenir, dissoudre l'acide pyrotartrique normal dans de l'alcool absolu, sursaturer rapidement par un courant de gaz ammoniac sec, en ayant soin de refroidir, séparer par le filtre la poudre grenue et cristalline blanche qui s'est produite et sécher rapidement sur l'acide sulfurique.

0,378 décomposés par la potasse ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 0,0640 azote, soit Az = 16,9 pour 100. La formule $C^5H^6O^4(AzH^4)^2$ exige Az = 16,9.

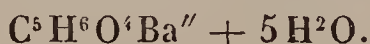
Sel acide ($C^5H^7O^4$ (AzH^4). — En divisant en deux parties égales une solution d'acide pyrotartrique, neutralisant exactement l'une par l'ammoniaque, puis ajoutant l'autre et évaporant, on obtient de fort volumineux cristaux extrêmement solubles, mais non déliquescents. Ces cristaux appartiennent au type du prisme orthorhombique. On n'a pu mesurer que l'angle des faces *m*, parallèlement auxquelles il existe un clivage très-facile

$$mm = 108^\circ 36'.$$

Il existe aussi un clivage parallèlement à g^1.

Dans la lumière polarisée l'extinction a lieu parallèlement aux arêtes du prisme.

Pyrotartrate normal de baryte (*neutre*)



$$C^5H^6O^4Ba'' + 5H^2O.$$

Il cristallise en belles aiguilles soyeuses rayonnées, rarement en lamelles octogonales paraissant orthorhombiques. Il est très-soluble dans l'eau, beaucoup plus que le pyrotartrate ordinaire, insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa solution aqueuse. Il contient $5H^2O$, qu'il perd déjà à 100 degrés.

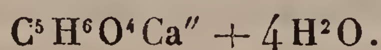
0,636 sel de baryte cristallisé, séchés à 135 degrés, ont perdu 0,160, soit 25,15 pour 100.

0,476 sel anhydre ainsi obtenu ont fourni 0,414 sulfate de baryte; d'où

	Expérience.	Formule.
Eau	25,15	25,2
Baryum	38,27	38,37

C'est un des sels caractéristiques de l'acide pyrotartrique normal ; il diffère notamment du pyrotartrate barytique ordinaire par sa solubilité, sa forme cristalline et surtout par ses 5 molécules d'eau de cristallisation, celui-ci n'en contenant que 2, soit 11,8 pour 100 au lieu de 25,2.

Pyrotartrate normal de chaux (neutre)



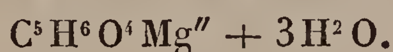
$$C^5H^6O^4Ca'' + 4H^2O.$$

Facile à préparer en neutralisant l'acide par du carbonate de chaux. La solution filtrée et évaporée donne, suivant qu'on fait cristalliser à chaud ou à froid, des lamelles ou des prismes indéterminés solubles dans $1^p,7$ d'eau à + 16°. Desséché à 135-140 degrés, il perd $3H^2O$.

0,844 sel desséché à 140 degrés, précipités par l'oxalate d'ammoniaque, ont fourni 0,443 carbonate de chaux, soit Ca = 21,0 pour 100. La formule $C^5H^6O^4Ca'' + H^2O$ exige Ca = 21,2.

0,556 sel cristallisé ont perdu, par dessiccation à 140 degrés, 0,124, soit 22,3 pour 100 ; théorie, 22,3.

Pyrotartrate normal de magnésie (neutre)



$$C^5H^6O^4Mg'' + 3H^2O.$$

On fait bouillir une solution de l'acide normal avec un excès de magnésie libre ou carbonatée; on filtre et, après concentration, on fait cristalliser à la température ordinaire. On obtient ainsi des cristaux que l'on met à part et un magma qui, desséché sur l'acide sulfurique, a la même composition que les cristaux.

0,760, séchés à 120-130 degrés, ont perdu 0,195, soit 25,7 pour 100.

Ces 0,565 sel sec, calcinés dans un creuset de platine, ont laissé 0,148 magnésie.

0,4105 cristaux ont donné par la calcination 0,078 de magnésie; d'où :

	Expérience. I.	Expérience. II.	Formule.
Magnésium........	11,3	11,4	11,5
Eau..............	25,7	»	25,9

Le *sel neutre de zinc* $C^5H^6O^4Zn''$ est anhydre; il forme de fines aiguilles très-peu solubles dans l'eau, même bouillante. Cependant il ne se précipite pas par le mélange d'une solution riche en chlorure de zinc et d'une solution d'un pyrotartrate alcalin même assez concentré; mais si l'on agite vivement avec une baguette de verre ou si l'on chauffe, il y a précipitation abondante d'un magma d'aiguilles blanches du sel de zinc.

0,360 ont fourni par une combustion 0,403 CO^2 et 0,105 eau.
0,549 ont donné 0,247 oxyde de zinc. On en déduit :

	Expérience.	$C^5H^6O^4Zn''$.
C..........	30,5	30,7
H.........	3,1	3,1
Zn.........	33,2	33,4

Le *pyrotartrate normal de cuivre* (*neutre*)

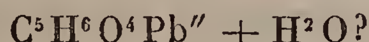


$$2(C^5H^6O^4Cu'') + H^2O$$

est d'un vert magnifique, semblable au vert de Schweinfurth; il forme des aiguilles microscopiques groupées en masses mamelonnées, fort peu solubles dans l'eau, même à chaud. On l'obtient par double décomposition en versant une dissolution de pyrotartrate neutre de soude dans une solution de sulfate de cuivre. Le précipité, qui se dissout avec une extrême facilité dans un excès de sel de cuivre, est soluble aussi, mais moins, dans un excès de pyrotartrate de soude. Desséché à 150 degrés, il perd 4,4 pour 100 de son poids en devenant anhydre. La formule exige 4,6

pour 100. Un dosage de cuivre, effectué sur le sel desséché à 150 degrés, a donné Cu = 32,5 (calculé Cu = 32,8).

Pyrotartrate normal de plomb neutre



$$C^5H^6O^4Pb'' + H^2O?$$

Le nitrate de plomb est abondamment précipité par une solution concentrée de pyrotartrate de soude; le précipité se dissout dans un excès du précipitant, mais, au bout de quelques instants, la liqueur se trouble et il se produit un abondant dépôt cristallin blanc et lourd. Le pyrotartrate de plomb semble aussi se dissoudre, mais beaucoup moins bien, dans un excès de nitrate de plomb. Il est fort peu soluble dans l'eau, même bouillante.

Séché à 145-150 degrés, il ne perd rien de son poids.

Un dosage de plomb à l'état de sulfate, effectué sur 0,433 du sel, a donné 0,376 sulfate de plomb; d'où Pb = 59,3.

La formule $C^5H^6O^4Pb'' + H^2O$ exige Pb = 59,3.

Le *pyrotartrate normal d'argent* $C^5H^6O^4Ag^2$ s'obtient par double décomposition avec le nitrate d'argent et le pyrotartrate de soude. Un peu poisseux lorsqu'il est préparé à froid avec des solutions assez concentrées, il prend l'aspect soyeux et cristallin par l'ébullition. La liqueur filtrée bouillante le laisse déposer par le refroidissement à l'état de fines aiguilles feutrées, noircissant rapidement à la lumière.

0,593 sel d'argent cristallisé, calcinés au creuset de platine, ont laissé un résidu d'argent métallique blanc mat ayant conservé identiquement la forme d'aiguilles feutrées du sel et pesant 0,370; d'où

		Calculé.
Ag.........	62,4	62,4

ÉTUDE DES MODIFICATIONS APPORTÉES PAR L'ORGANISME ANIMAL AUX DIVERSES SUBSTANCES ABBUMINOIDES INJECTÉES DANS LES VAISSEAUX;

Par MM. J. BÉCHAMP et E. BALTUS.

La pathogénie de l'albuminurie est une question des plus complexes et dont la solution dépend entièrement des données de la Physiologie expérimentale. Malgré le grand nombre de travaux publiés jusqu'à ce jour, on ne saurait se dissimuler que la lumière est loin d'être faite sur ce point, comme sur tant d'autres, qui réclament une sérieuse révision établie sur une expérimentation plus rigoureuse.

Nous précisons : la présence de l'albumine dans les urines étant considérée comme un phénomène accidentel ou morbide, il s'agit de déterminer dans quelles conditions s'effectue le passage de cette substance.

Il est évident, *a priori*, que ces conditions doivent être cherchées dans des modalités spéciales du rein ou du sang. A l'égard de ces dernières, dont nous nous occupons plus spécialement ici, deux idées générales sont en présence : l'une qui « érige en règle générale le fait du passage de l'albumine dans les urines, à la suite de l'introduction artificielle dans le sang d'une quantité absolument ou relativement considérable de matières protéiques, et surtout d'albumine proprement dite » ([1]) ; l'autre qui pose « d'une façon péremptoire l'influence de l'état moléculaire de l'albumine sur la production de l'albuminurie » ([2]).

Ce qui se résume en ceci : parmi les expérimentateurs,

([1]) *Dict. Encycl.*, art. Albuminurie (Gubler), p. 445.
([2]) *Dict. de Méd. et Chir.*, pr. art. Albuminurie, p. 533.

les uns ne tiennent aucun compte de la *qualité* et de la nature de la substance albuminoïde : c'est une affaire de quantité et de procédé ; les autres accordent une importance capitale à l'*état moléculaire* de la substance introduite dans l'organisme.

A cela nous répondons tout d'abord qu'il est inexact de considérer la présence dans les urines d'une petite quantité d'albumine comme constituant un phénomène accidentel ou morbide. M. A. Béchamp, en 1865, a nettement démontré que dans l'état *normal*, et d'une manière *constante*, l'urine contient une matière de nature albuminoïde qui possède les propriétés générales des ferments solubles et à laquelle il a donné le nom de *néfrozymase*. Bien plus, la proportion de cette substance inconnue jusqu'alors et faisant partie de ce qu'on appelle l'*extrait de l'urine*, est relativement considérable, puisque sa quantité peut aller jusqu'à près de $0^{gr},8$ par litre.

N'est-on pas autorisé à penser que, dans les expériences instituées jusqu'à ce jour, la présence méconnue de cette substance albuminoïde n'ait constitué une cause d'erreur ; et la zymasurie ne constitue-t-elle pas une véritable albuminurie normale dont il importe désormais de tenir compte dans les expériences ? On verra dans la suite de ce travail que nous n'avons pas négligé ce point important.

On verra également que nos observations permettent d'établir d'une manière non douteuse ce fait : que la qualité des substances albuminoïdes introduites dans l'organisme est la dominante du problème et que leur quantité, si elle peut intervenir pour une certaine part, n'en joue pas moins un rôle purement secondaire.

Avant de relater les expériences que nous avons faites, il est bon de faire une remarque : c'est que les substances

---

(1) A. Béchamp, *Mémoire sur la néfrozymase* (Ext. du *Montpellier médical*, 1865. — *Comptes rendus*, t. LX, p. 445 et LXI, p. 251).

albuminoïdes, telles qu'elles existent dans les organismes vivants, sont en général complexes. Prenons la question à son point de départ.

On sait l'opinion des chimistes allemands : pour eux, la diversité de propriétés des matières albuminoïdes n'était pas due à leur constitution propre, mais à leur combinaison en proportion variable avec des sels différents.

En 1856, dans sa thèse inaugurale [1], M. A. Béchamp, combattant cette opinion, concluait déjà à la diversité des matières albuminoïdes, et, en 1874, il disait : « que jusqu'ici, sauf M. Wurtz pour l'albumine soluble, on n'a réellement étudié que des mélanges, et que l'histoire des albuminoïdes est complétement à refaire; que les substances albuminoïdes isolées ont un pouvoir rotatoire qui les caractérise individuellement comme espèces et les distingue absolument les unes des autres ».

En effet, M. A. Béchamp, poursuivant ses recherches, démontra successivement « qu'outre l'albumine soluble de M. Wurtz, le blanc d'œuf en contient encore deux autres également solubles dans les mêmes conditions que celle-là, dont l'une est une zymase capable de convertir l'empois de fécule en fécule soluble, mais sans formation de dextrine, et, à plus forte raison, de glucose..... »

Les pouvoirs rotatoires de ces trois matières albuminoïdes sont les suivants :

Albumine soluble de Wurtz.........$[\alpha]_j = -33°,1$
Autre albumine soluble du blanc d'œuf $[\alpha]_j = -53°,6$
Zymase du blanc d'œuf ....$[\alpha]_j = -70°,8$ [2]

Les albumines précédentes sont non-seulement différentes par leurs pouvoirs rotatoires, mais encore par la

(1) *Thèses de Strasbourg*, A. Béchamp, 1856.

(2) *Recherches sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes* (*Comptes rendus*, 1873, et *Montpellier médical*, 1874, t. XXXII).

manière dont elles se comportent devant certains réactifs chimiques.

C'est ainsi que :

L'albumine de Wurtz est précipitée par l'acétate tribasique de plomb.

La seconde albumine n'est pas précipitée par l'acétate tribasique, mais par l'acétate sexbasique de plomb.

La zymase se distingue des deux premières par son action sur l'empois de fécule et par sa solubilité dans l'eau après la précipitation par l'alcool.

Dans le lait, M. A. Béchamp a non-seulement caractérisé la caséine et l'albumine déjà connues, mais encore a découvert une troisième matière albuminoïde de l'ordre des zymases et a donné leurs pouvoirs rotatoires.

Quant à l'albumine du sang, qu'on ne connaissait pas à l'état soluble, M. A. Béchamp y a démontré la présence de deux matières qu'il a pu isoler à l'état soluble.

Albumine du sérum.... $[\alpha]_j = -63^\circ$
Zymase.............. $[\alpha]_j = -61^\circ$ (1)

Ces deux matières, déjà différentes par leurs pouvoirs rotatoires des albumines du blanc d'œuf, le sont encore parce qu'*elles ne sont pas précipitées par l'acétate tribasique de plomb,* mais seulement par l'acétate sexbasique.

Les faits énoncés ci-dessus démontrent largement que *les diverses substances albuminoïdes sont réellement des matières distinctes les unes des autres*. La méthode de préparation de ces substances est telle qu'on en a pris les pouvoirs rotatoires à l'aide de solutions parfaitement exemptes de cendres et par conséquent de sels minéraux.

Quelles sont les conclusions à tirer de cet exposé? C'est que :

1° Les divers expérimentateurs qui ont injecté des so-

(1) Travail inédit.

lutions albumineuses dans le sang des animaux ont en réalité toujours opéré sur des mélanges, souvent même complexes ;

2° Qu'ils se sont servis de solutions albumineuses contenant des sels minéraux ou des solutions d'albuminates (exemple : le blanc d'œuf, etc.), dont la présence était susceptible de vicier les résultats observés.

Ajoutons cette dernière objection, capitale à notre avis, que nulle part il n'est fait mention, dans les auteurs, des caractères des albumines éliminées après leur injection ; on s'est contenté, jusqu'à ce jour, de rechercher la seule présence des matières albuminoïdes dans les produits d'excrétion ; et si l'on trouve des résultats de dosages *quantitatifs*, les dosages *qualitatifs* font absolument défaut.

Mais il y a plus, et même les méthodes de dosage quantitatif sont insuffisantes, en raison de ce qu'on n'a utilisé que les réactifs ordinaires : chaleur, alcool, acide nitrique, sels divers. Or il existe des albumines qui ne sont pas coagulées par la chaleur : les zymases, notamment, présentent souvent ce caractère. L'alcool, souvent aussi, ne donne qu'un louche, alors que les solutions sont en réalité très-albumineuses. Enfin certaines albumines en solution étendue échappent à l'action de l'acide nitrique.

Et nous finirons par cette remarque générale, qu'une foule de substances albuminoïdes, spécifiquement distinctes, se comportent néanmoins de la même manière vis-à-vis des réactifs mentionnés plus haut.

C'est ainsi que l'albumine du sérum, les albumines triplombique et sexplombique de blanc d'œuf se comportent identiquement de la même façon vis-à-vis de l'alcool, de l'acide nitrique et de la chaleur.

L'appréciation du pouvoir rotatoire est un des moyens les plus sûrs d'étudier la nature de l'albumine rejetée après l'injection et les transformations qu'elle a pu subir dans l'organisme : c'est celui que nous avons employé de

préférence, toutes les fois que cela a été possible. Nous indiquerons plus loin les procédés qui permettent d'arriver à ce résultat.

Le plan général de notre travail, dont nous donnons ici les premiers résultats, est le suivant :

1° Refaire les opérations anciennes, qui consistaient à injecter des solutions d'albumines naturelles, nécessairement complexes, telles que : sérum du sang, blanc d'œuf.

2° Opérer avec des albumines parfaitement isolées, chimiquement et physiquement caractérisées, débarrassées de matières minérales, c'est-à-dire ne laissant pas de cendres après la combustion.

3° Opérer avec des zymases pures (ferments solubles).

4° Opérer avec des albumines pures, chimiquement et physiquement caractérisées, transformées en albuminates et additionnées de sels minéraux divers et en proportions variables;

5° Opérer avec les peptones.

Ce plan étant énoncé, en voici les moyens d'exécution ; ils ont trait :

1° A la méthode de séparation des diverses albumines contenues dans les liquides organiques ;

2° Au procédé employé pour isoler les albumines rendues par les urines ;

3° Au manuel opératoire.

I. — Méthode qui permet de séparer les diverses albumines contenues dans les liquides organiques, et de les obtenir a l'état soluble.

Cette méthode est basée sur les combinaisons que les matières albuminoïdes peuvent former avec l'oxyde de plomb. Ces combinaisons sont toutes insolubles dans l'eau, mais ne se produisent qu'en traitant les albuminates naturels, c'est-à-dire des solutions albumineuses naturelles

par des sels de plomb, toujours basiques, mais d'une basicité variable.

Exemples : M. Wurtz isola à l'état soluble une albumine du blanc d'œuf en la précipitant par l'acétate tribasique de plomb ; M. A. Béchamp isola, dans le liquide obtenu après filtration, une seconde albumine à l'aide de l'acétate sexbasique de plomb.

Du reste, voici l'exposé détaillé de la préparation des albumines que nous avons employées.

1. — *Séparation des trois albumines du blanc d'œuf.*

Le blanc d'œuf, parfaitement séparé du jaune, est étendu de 2 volumes d'eau distillée. On agite, et l'on attend un temps suffisamment long pour que les cloisons celluleuses soient rompues. On passe alors à travers un linge blanc et fin pour retenir les membranes et les chalazes.

Traitement par les acétates plombiques. — Le liquide obtenu est filtré, ce qui demande en général un temps fort long. La solution de blanc d'œuf, limpide, est traitée par l'acétate tribasique de plomb (formule du Codex) jusqu'à ce qu'aucun précipité n'apparaisse plus. Cette précipitation doit être faite avec soin : il ne faut pas, en effet, ajouter un excès trop considérable d'acétate tribasique de plomb, qui pourrait redissoudre l'albuminate de plomb formé. On laisse déposer et l'on jette sur un filtre. On lave le précipité avec de l'eau exempte d'acide carbonique ; ce précipité, traité comme nous le verrons plus bas, fournit l'albumine soluble de Würtz.

Le liquide filtré et les eaux de lavage sont traités par l'acétate tribasique de plomb ammoniacal (dans les proportions pour former l'acétate sexbasique). On obtient un nouveau précipité d'un nouvel albuminate de plomb ; on laisse déposer, on jette sur un filtre et on lave à l'eau dis-

tillée. Ce précipité fournira une nouvelle albumine, que nous distinguerons de la précédente par le nom d'*albumine sexplombique*. L'albumine triplombique et la sexplombique sont presque en quantités égales.

La liqueur filtrée du second précipité et les eaux de lavage contiennent la zymase du blanc d'œuf; cette zymase n'existe qu'en petite quantité.

Traitement des précipités plombiques. — Les précipités par les acétates tribasique et sexbasique de plomb sont détachés des filtres et additionnés d'eau distillée de manière à en faire une bouillie claire. Cette bouillie est traitée par un courant d'acide carbonique qui met les albumines en liberté; on laisse déposer pendant vingt-quatre heures et l'on filtre.

Séparation des dernières traces de plomb. — Le traitement par l'acide carbonique n'enlève jamais tout le plomb. Pour s'en débarrasser, il existe deux moyens :

1° Traiter la solution d'albumine qui contient encore un peu de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré. Nous ne conseillons pas d'employer ce moyen : le sulfure de plomb reste toujours dissous dans la solution albumineuse; il ne se précipite pas, et l'on obtient des solutions colorées en brun foncé, quoique parfaitement limpides. Il faut alors évaporer à sec la solution dans une étuve à 30 ou 40 degrés : en reprenant par l'eau l'albumine desséchée, celle-ci entre en solution et le sulfure de plomb se sépare. Cette opération est très-longue et quelquefois même, comme cela nous est arrivé, le sulfure de plomb entre de nouveau en solution avec l'albumine.

2° Il vaut mieux ajouter peu à peu, à la solution d'albumine contenant encore du plomb, de l'acide sulfurique au dixième, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne provoque plus de précipité. Il ne faut pas ajouter un excès d'acide sulfurique, qui rendrait nécessairement l'albumine impure; aussi est-il bon, quand on fait cette opération, de

mettre de côté une certaine quantité de la solution albumineuse contenant encore du plomb, pour l'ajouter à celle qu'on a précipitée par l'acide sulfurique, dans le cas où l'on aurait dépassé le point.

La précipitation étant effectuée exactement, la solution est additionnée d'acide phénique ou de créosote à dose non coagulante (ne pas dépasser 8 à 10 gouttes par litre). La solution est ensuite abandonnée à elle-même pour laisser déposer le sulfate de plomb formé. Comme ce sulfate est très-divisé et que la solution albumineuse est nécessairement visqueuse, il est inutile de chercher à filtrer : le sulfate de plomb, dans ces conditions, traverse toujours les mailles du filtre. Il vaut mieux attendre que le dépôt se fasse, ce qui exige quelquefois une quinzaine de jours. Les solutions limpides obtenues sont évaporées à sec dans une étuve à 40 degrés; il convient d'ajouter, de temps à autre, un peu d'acide phénique pour empêcher les solutions de s'altérer.

Si l'on a bien opéré, elles ne contiennent plus trace de plomb, et 5 grammes de ces albumines sèches incinérées ne laissent pas 1 milligramme de cendres : elles sont intégralement solubles dans l'eau.

Zymase du blanc d'œuf. — Quand il s'agit d'isoler la zymase du blanc d'œuf, la solution obtenue après précipitation par l'acétate tribasique de plomb est précipitée incomplétement par l'acétate sexbasique. Le précipité est traité, comme plus haut, par l'acide carbonique; puis, après séparation du carbonate de plomb, par l'acide sulfurique, pour le débarrasser de la totalité de l'oxyde de ce métal. Après séparation du sulfate de plomb par dépôt ou par filtration, la solution concentrée à l'étuve, à 30 ou 40 degrés, est précipitée par 3 volumes d'alcool à 90 degrés. On sépare ainsi un mélange contenant nécessairement de l'albumine sexbasique et la zymase. La masse est recueillie sur un filtre lavée à l'alcool. Le précipité, essoré,

est repris par l'eau, qui ne dissout que la zymase; on filtre : la solution de zymase créosotée est évaporée à sec à l'étuve, à 30 ou 40 degrés, et conservée.

2. — *Séparation des albumines du sérum du sang.*

Le sang est recueilli, au sortir de la veine de l'animal, dans des plats ayant une profondeur de 5 à 6 centimètres. On les laisse dans un repos absolu jusqu'à ce que le sang se soit pris en masse. Le caillot détaché est placé sur un grillage, et entaillé à sa partie supérieure par des incisions n'atteignant que la moitié supérieure du caillot. Le sérum s'écoule dans un vase placé au-dessous. Le sérum qu'on obtient ainsi ne contient plus que de rares globules sanguins. On l'abandonne au repos pendant quelques jours dans un endroit froid : les globules sanguins se déposent; on décante.

On ajoute alors de l'acétate tribasique de plomb; on obtient ainsi un précipité volumineux ne contenant pas d'albumine, mais constitué essentiellement par des sels de plomb (sulfate, phosphate, carbonate, etc.).

On jette sur un filtre et on lave à l'eau distillée. A la liqueur filtrée on ajoute de l'acétate tribasique de plomb ammoniacal (acétate sexbasique) : il se forme un précipité très-volumineux, combinaison de l'albumine du sérum avec l'oxyde de plomb. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé, il est ensuite détaché du filtre et traité comme plus haut par un courant d'acide carbonique. Après séparation du carbonate de plomb formé, la solution est additionnée d'une quantité d'acide sulfurique étendu exactement nécessaire pour enlever les dernières traces d'oxyde de plomb. Après un repos suffisamment long pour permettre au sulfate de plomb de se déposer, on décante et l'on évapore dans une étuve à 30 ou 40 degrés. Si le traitement a été convenablement fait, cette albumine

contient à peine 1 milligramme de cendres par 5 grammes. Elle est intégralement soluble dans l'eau.

Le liquide provenant de la filtration du précipité obtenu à l'aide de l'acétate sexbasique contient la zymase; pour l'isoler, on opère exactement comme il a été dit pour la zymase du blanc d'œuf. Cette zymase n'existe toujours qu'en petite quantité.

Remarque. — On n'a pas à redouter l'altération des albumines pendant ces manipulations, qui nécessitent souvent un temps très-long. Les albumines *pures*, contrairement à l'opinion généralement admise, sont des matières très-stables, même en solution aqueuse. Nous avons pu conserver une solution aqueuse de blanc d'œuf pendant six mois et par les fortes chaleurs du Midi sans voir son pouvoir rotatoire changer sensiblement. La condition de cette conservation est la privation absolue des ferments (microzymas) normalement contenus dans les liquides organiques et qui, au point de vue des transformations que subissent les substances albuminoïdes, jouent un rôle beaucoup plus considérable que les ferments venus du dehors. Dans tous les cas, la créosote ou l'acide phénique, employés à dose non coagulante, empêcheraient certainement leur altération.

3. — *Purification de la gélatine.*

On se procure de la colle de Paris aussi incolore que possible. On la dissout dans l'eau chaude et l'on filtre à chaud jusqu'à ce qu'on obtienne une solution parfaitement limpide, qui se prend en gelée par le refroidissement. On liquéfie de nouveau par la chaleur et l'on précipite la gélatine de sa solution par l'addition d'une quantité suffisante d'alcool à 90 degrés. On broie à plusieurs reprises avec de l'alcool la masse obtenue. Après ce traitement, la gélatine est redissoute dans de l'eau chaude et l'on filtre de nouveau à chaud si la solution n'est pas parfaitement limpide. Ces

opérations faites, la substance ne fournit plus par incinération que des traces de cendres.

Nous avons aussi employé dans nos expériences de la gélatine rendue *définitivement soluble,* c'est-à-dire soluble à froid. Pour l'obtenir il suffit de chauffer en tubes scellés à 140 degrés une solution de gélatine purifiée.

II. — Procédé employé pour isoler les albumines rendues par les urines.

Divers procédés ont été donnés pour séparer les albumines contenues dans les urines et les liquides pathologiques : coagulation par la chaleur, coagulation par l'acide nitrique, par l'acide phénique, le tannin, etc.

Ces procédés sont généralement infidèles, la raison en est multiple ; en voici quelques exemples :

Parmi ces agents, les uns ne précipitent pas toutes les substances albuminoïdes, d'autres (acide nitrique, tannin) forment avec elles des combinaisons variables d'où résultent des dosages fautifs ; en particulier, il est difficile pour ne pas dire impossible d'isoler à l'état de pureté la substance albuminoïde engagée dans une combinaison avec le tannin ou l'acide nitrique.

La chaleur ne coagule pas toutes les matières albuminoïdes (les zymases par exemple) qui, de plus, sont alors toujours altérées dans leurs propriétés. L'acide phénique coagule la plupart des albumines, mais, tandis que certaines d'entre elles, après leur précipitation par l'alcool, restent solubles dans l'eau, il n'en est plus ainsi après leur précipitation par l'acide phénique.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons toujours employé l'alcool, qui présente l'avantage de ne pas se combiner aux matières qu'il précipite. Si quelques-unes sont rendues définitivement insolubles, d'autres, au contraire, (zymases), se redissolvent dans l'eau en conservant intégralement leurs propriétés, ce qui n'existe avec aucun des

agents mentionnés plus haut. Il faut ajouter à 1 volume d'urine 3 volumes d'alcool à 90 degrés C. Encore dans ces conditions est-il des albumines qui ne sont pas précipitées ; la liqueur devient simplement louche et aucun dépôt ne se forme, même après plusieurs jours de repos. En ajoutant alors quelques décigrammes d'acétate de soude par litre, on amène une précipitation rapide et complète. Dans ces conditions, l'acétate de soude ne se combine pas avec la matière albuminoïde, il n'amène la précipitation qu'en changeant le milieu : le lavage à l'alcool débarrasse l'albumine de la totalité de ce sel.

Après un dépôt de vingt-quatre heures, le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'alcool jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne laisse plus de résidu par évaporation. Le précipité est essoré, détaché du filtre et mélangé à l'eau distillée. On laisse infuser dans une étuve à 40 degrés pendant douze heures ; on jette sur un filtre et l'on examine si le liquide filtré contient de l'albumine en solution. On lave à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau évaporée ne laisse plus de résidu. Cette opération est en général fort longue, la filtration étant très-lente. Le liquide filtré, étant très-étendu, est évaporé dans l'étuve à 40 degrés ; en général, il n'est pas limpide et ne saurait être observable au polarimètre.

Des filtrations, même répétées à travers un filtre simple, ne suffisent pas à le rendre limpide. Nous y sommes arrivés de la façon suivante :

Du sulfate de baryte chimiquement pur, délayé dans l'eau, est jeté préalablement sur le filtre et on laisse complétement égoutter. Il se forme ainsi un dépôt qui constitue un deuxième filtre à mailles extrêmement serrées ; on jette alors la solution albumineuse sur ce filtre en ayant soin de ne pas détacher la couche de sulfate de baryte. La filtration est toujours très-longue, mais le liquide passe parfaitement limpide.

L'albumine insoluble est détachée du filtre, et l'on essaye sur de petites portions divers dissolvants : acide acétique, solution de carbonate de soude.

En général, l'acide acétique réussit, surtout si on a le soin de chauffer le mélange au bain-marie. Il peut se présenter deux cas :

1° La solution acétique d'albumine reste liquide à la température ordinaire; il suffit, si elle n'est pas limpide, de la filtrer soit sur un filtre simple, soit sur un filtre au sulfate de baryte; on prend ensuite le pouvoir rotatoire.

2° Quelquefois la solution acétique se prend en gelée par le refroidissement; dans ce cas, la filtration doit se faire à chaud. Il peut même arriver que la gelée se forme rapidement et à une température relativement élevée; il est alors presque impossible d'en prendre le pouvoir rotatoire. Quand on a affaire à une solution d'albumine dans l'eau, le pouvoir rotatoire se prend par les moyens habituels; si l'on a affaire au contraire à une solution acétique, il ne suffit pas d'évaporer cette solution pour connaître le poids de la matière, car l'acide acétique reste combiné; il faut l'évaporer à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce liquide ne donne plus de réaction acide. Il faut, en un mot, se débarrasser de la totalité de l'acide acétique qui, sans cela, augmenterait le poids de l'albumine et fausserait les résultats.

EXPÉRIENCES.

I. — *Chiens témoins.*

Détermination de la quantité de cendres et de néfrozymase contenues dans les urines à l'état normal :

1° Chien barbet du poids de $8^{kg},500$, nourri habituellement d'une soupe à la viande de cheval et de pommes de terre.

Le 20 mars 1877, on met le chien dans une cage disposée comme il suit : Une caisse en bois d'un mètre cube environ est tapissée de feuilles de zinc; le fond de cette caisse est disposé de telle sorte que les urines peuvent être recueillies à l'un des angles par un tuyau d'écoulement. La cage est recouverte d'une grille en fer. Pendant toute la durée des expériences, un homme est préposé à la surveillance de l'animal pour maintenir l'appareil indemne de toute souillure produite par les matières fécales ou par les vomissements. La cage est, pour plus de sûreté, placée dans le laboratoire même.

Le 21 mars on recueille les urines des 24 heures. $Q = 415^{cc}$. Elles sont franchement acides.

100 centimètres cubes sont précipités par l'alcool à 90 degrés. Précipité total $= 0^{gr},284$, qui se décomposent ainsi :

Cendres.	$0^{gr},249$
Néfrozymase.	$0^{gr},035$

donc pour 415 centimètres cubes :

Cendres.	$1^{gr},035$
Néfrozymase.	$0^{gr},145$

La néfrozymase, ainsi isolée et redissoute dans l'eau après la précipitation par l'alcool, transforme rapidement l'empois de fécule en glucose.

2° Chien de chasse, très-vigoureux, $P = 23^{kg},500$, nourri comme le précédent et placé dans les mêmes conditions.

Il n'urine qu'au bout de 24 heures. $Q = 650^{cc}$. Les urines sont acides.

100 centimètres cubes sont précipités par l'alcool à 90 degrés. Précipité total $= 0^{gr},625$, qui se décomposent ainsi :

Cendres.	$0^{gr},55$
Néfrozymase.	$0^{gr},075$

donc pour 650 centimètres cubes :

Cendres.	$3^{gr},575$
Néfrozymase.	$0^{gr},48$

Les déterminations précédentes ont une très-grande importance. En effet, dans certains cas, on ne trouve, comme nous le verrons plus loin, que de très-petites quantités d'albumine dans les urines de chiens opérés. Quand ces quantités correspondaient précisément à la valeur moyenne de la néfrozymase, il est clair qu'on pouvait et devait en conclure à l'absence d'albuminurie dans le sens propre du mot; à la condition, bien entendu, que ces albumines fussent solubles dans l'eau après leur précipitation par l'alcool.

II. — *De la part qui revient, dans les phénomènes observés après une injection, à la quantité d'eau introduite dans la circulation et au traumatisme.*

Il est important de mettre hors de cause, dans nos expériences, la part qui revient dans les phénomènes observés : 1° à l'eau chargée de tenir en dissolution les diverses substances injectées; 2° au traumatisme lui-même.

Pour arriver à ce résultat, nous avons injecté dans les vaisseaux fémoraux, et à plusieurs chiens, des quantités de 100, 200 et 500 centimètres cubes d'eau de fontaine. Quand la quantité d'eau ne dépasse pas 200 centimètres cubes, on n'observe aucun phénomène morbide, et l'urine de la première émission ne présente pas d'autre caractère nouveau que celui d'une plus grande dilution. En arrivant à injecter 300, 400 et 500 centimètres cubes d'eau dans les veines d'un chien de 15 à 20 kilogrammes, on détermine l'apparition dans l'urine de la matière colorante des globules.

Dans ce cas, ainsi qu'Hermann l'a démontré, la dilution exagérée du plasma détermine la sortie exosmotique de la matière colorante des globules. On ne saurait dans nos expériences attribuer une part quelconque dans les phénomènes observés à la rupture des capillaires, ainsi que cela arrive quand l'injection est poussée trop brusquement, et le volume du liquide injecté trop considérable. Nous avons mis en moyenne 9 à 10 minutes pour injecter

nos liquides dont le volume ne dépassait pas 100 centimètres cubes. Ces expériences préliminaires viennent à l'appui des expériences antérieures d'Hermann et de Stockvis.

Elles démontrent en même temps que le traumatisme qui accompagne nécessairement les expériences de ce genre est incapable de produire à lui seul l'albuminurie; nous n'entendons évidemment rien préjuger quant aux conséquences de traumatismes plus étendus.

III. — *Injections de substances albuminoïdes diverses.*

1° Injection de liquides organiques albumineux (mélange de plusieurs albumines).

2° Injection des albumines du blanc d'œuf. Tous les expérimentateurs mentionnent le blanc d'œuf comme provoquant l'albuminurie avec plus de facilité; c'est la raison qui nous a engagés à commencer par son étude.

Première expérience. — 17 décembre 1877. — Chien de chasse, vieux, $P = 25^{kg}$, bien portant, — à jeun.

A $10^h\ 25^m$ du matin, on injecte par la veine fémorale droite 18 grammes de blanc d'œuf dissous dans 125 centimètres cubes d'eau à 35 degrés. L'injection dure 12 minutes, rien de particulier pendant l'opération.

A $11^h\ 25^m$, le chien mange et vomit aussitôt.

A $12^h\ 30^m$, le chien urine, $Q = 360^{cc}$; l'urine mousse, et précipite par tous les réactifs usités.

A $1^h\ 15^m$, nouvelle émission d'urine d'environ 30 centimètres cubes; elle est encore albumineuse.

A $2^h\ 15^m$, le chien boit et vomit.

Dans le courant de la nuit nouvelle émission d'urine, $Q = 315^{cc}$, elle coagule par l'acide nitrique.

Dans la journée du 18, le chien mange et boit comme à l'ordinaire; dans la nuit il urine, mais le mélange d'excréments empêche d'utiliser le produit.

On dose la quantité d'albumine totale pour chaque émission, en en précipitant 25 centimètres cubes par l'alcool.

Albumine totale de 390^{cc} d'urine..... $7^{gr},25$
Albumine totale de 315^{cc} » ..... $3^{gr},95$

Connaissant le poids de l'albumine contenue dans l'urine, on a pu observer directement cette urine au polarimètre et calculer le pouvoir rotatoire de l'albumine dissoute.

$$[\alpha]j = -41^{\circ},5.$$

Deuxième expérience. — 14 janvier 1878. — Chien de berger, vigoureux. $P = 13^{kg},500$, à jeun.

A 10 heures du matin, injection par la fémorale droite de 18 grammes d'albumine de blanc d'œuf dissous dans 90 centimètres cubes d'eau à 35 degrés. L'injection dure 11 minutes. L'animal supporte très-bien l'opération.

A 5 heures du soir, il urine 345 centimètres cubes, urine légèrement alcaline; elle mousse et précipite par la chaleur et l'acide nitrique.

On dose l'albumine dans 20 centimètres cubes d'urine, et l'on calcule le poids pour 345 centimètres cubes, totalité de l'urine émise.

Albumine de 345^{cc}... $8^{gr},665$

On observe au polarimètre l'urine filtrée. Connaissant le poids de l'albumine qu'elle contient, on en calcule le pouvoir rotatoire.

$$[\alpha]j = -39^{\circ},5.$$

Le 15 janvier, à 11 heures, nouvelle émission d'urine. $Q. = 195^{cc}$, légèrement alcaline; elle précipite par la chaleur et par l'acide nitrique. On dose la quantité totale de 195 centimètres cubes.

Albumine de $195^{cc} = 1^{gr},59$.

Le chien urine le même jour à $3^{h}\ 30^{m}$; urine acide, ne précipite ni par la chaleur, ni par l'acide nitrique, ni par l'alcool, sauf le louche normal qu'on obtient toujours par ce dernier réactif. On jette ces dernières portions.

Albumine totale pour les deux émissions...... $10^{gr},255$

Toutes ces opérations terminées, on a précipité la totalité des urines par l'alcool; le précipité, recueilli sur un filtre, essoré, est repris par l'eau. On filtre; une albumine est entrée en solution : c'est

une zymase énergique transformant l'empois de fécule en glucose. On en a isolé $0^{gr},561$, qui représentent la totalité de cette zymase. On a pris son pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_j = -76^\circ,5.$$

Cette zymase est incoagulable par la chaleur, l'acide phénique; l'alcool ne la précipite qu'en présence de l'acétate de soude.

Conclusions des expériences précédentes. — Il résulte des expériences précédentes que :

1° Le blanc d'œuf injecté dans les veines est rendu à l'état de blanc d'œuf; nous avons en effet trouvé, comme pouvoir rotatoire, des albumines rendues par les urines, dans un premier cas $[\alpha]_j = -41^\circ,5$, dans un second cas $[\alpha]_j = -39^\circ 5$. Or, le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf est $[\alpha]_j = -41^\circ 42$; la différence constatée doit être rapportée à la difficulté d'observation et rentre par conséquent dans les erreurs d'expériences.

A l'appui de ce fait, nous pouvons encore joindre le rapprochement numérique qui relie le pouvoir rotatoire de la zymase du blanc d'œuf injecté $[\alpha]_j = -70^\circ 5$ à celui de la zymase éliminée $[\alpha]_j = -76^\circ 5$ dans la seconde expérience. La différence qui existe entre les deux pouvoirs rotatoires peut être due à la présence de la néfrozymase qui est nécessairement mélangée à la zymase éliminée.

2° La durée de la période albuminurique s'est montrée plus longue dans les deux cas que dans les expériences de Cl. Bernard.

3° Enfin, fait important à noter, les chiens n'ont pas éliminé la totalité de l'albumine injectée, et c'est ainsi que, dans notre dernière expérience notamment, sur 18 grammes d'albumine injectés, nous n'avons retrouvé que $10^{gr},255$: près de 8 grammes sont donc restés dans l'organisme.

β. *Injection de sérum du sang.*

Première expérience, 16 mars 1878. — Chienne de chasse vigoureuse, P = $19^{gr},500$, à jeun.

A 4 heures du soir, injection par la fémorale gauche de 120 centimètres cubes de sérum de sang de vache, parfaitement limpide et exempt de globules sanguins. L'injection dure douze minutes. Pendant l'opération, respiration ronflante, somnolence; vers la fin, l'animal a envie de vomir.

17 et 18. Rien ; le garçon de laboratoire affirme que le chien n'a pas uriné pendant ces deux jours; il aurait eu une selle sanglante le lendemain de l'opération.

19. Pendant la nuit, le chien a émis 600 centimètres cubes d'urine ; elle ne donne rien par la chaleur, par l'acide nitrique; l'alcool y détermine un précipité correspondant à la quantité normale de néfrozymase. L'urine est alcaline.

Deuxième expérience, 6 mars 1878. — Chien de chasse vigoureux, P = $14^{kg},300$, à jeun.

A 10 heures du matin, injection par la fémorale gauche de 95 centimètres cube d'une solution contenant 15 grammes d'albumine de sérum de vache ([1]).

Respiration ronflante, somnolence, pendant l'injection qui dure dix minutes. A midi l'animal vomit un peu de lait qu'il vient de prendre. A $2^h 30^m$, émission de 160 centimètres cubes d'urine alcaline, fournissant un léger trouble par la chaleur; elle mousse.

A 7 heures du soir, émission de 250 centimètres cubes d'urine acide, ne donnant rien ni par la chaleur ni par l'acide nitrique. On dose l'albumine dans la totalité des urines ; abstraction faite des cendres, on trouve $0^{gr},305$.

Troisième expérience, 13 mars 1878. — Chien de berger, P = $15^{kg},500$, à jeun.

([1]) Nous nous sommes procuré l'albumine du sérum nécessaire à nos expériences à l'abattoir de Lille, où on le prépare en grand pour les besoins de l'industrie. Nous avons vérifié par nous-mêmes le soin qu'on apportait à cette préparation.

A 10 heures du matin, injection par la fémorale de 100 centimètres cubes d'une solution contenant 12 grammes d'albumine desséchée. Pendant l'opération le chien vomit un peu de glaires.

Une demi-heure après, nouveaux vomissements aqueux et selle.

Le chien meurt dans l'après-midi, sans avoir uriné et après avoir eu des vomissements et des selles sanglantes.

Autopsie. — Cerveau intact, vessie vide, poumons sains, cœur normal, foie vivement congestionné, reins congestionnés, estomac rouge vineux, plein de sang liquide.

Quatrième expérience, 3 mai 1878. — Chien de chasse vigoureux, P = $23^{kg},500$, à jeun.

A 9 heures du matin, injection par la fémorale de 90 centimètres cubes d'une solution contenant 10 grammes d'albumine sèche du sérum. L'injection dure neuf minutes; rien à noter de particulier pendant l'opération. Vingt minutes environ après l'injection, le chien vomit quelques glaires.

A 12 heures, vomissements aqueux.

4 mai, urines de la nuit, Q = 310^{cc}; foncées, acides.

5. A $4^h 30^m$, le chien émet 475 centimètres cubes d'urine acide, foncée en couleur.

Ces urines ne fournissent rien ni par l'acide nitrique ni par la chaleur; l'alcool ne donne que le précipité normal de néfrozymase. On a trouvé, en effet, pour la totalité des urines, $0^{gr},432$ de matière albuminoïde.

Les urines du 4 et du 5 fournissent la réaction caractéristique de la matière colorante biliaire.

Cinquième expérience, 15 mai 1878. — Chien bouledogue, vieux, P = $21^{kg},500$.

A 10 heures du matin, injection de 90 centimètres cubes d'une solution contenant 10 grammes de sérum de sang desséché. L'injection dure neuf minutes. Rien de particulier à noter pendant l'opération.

A 11 heures du matin, première émission de 325 centimètres cubes d'urine jaune pâle, alcaline, ne fournissant rien par la chaleur et l'acide nitrique. Vomissements et défécation.

A 1 heure, vomissements, défécation; l'animal émet 380 cen-

timètres cubes d'une urine jaune pâle, ne moussant pas, alcaline. Elle ne fournit rien par la chaleur et l'acide nitrique.

$3^h\ 15^m$. Il boit abondamment et vomit un litre d'eau.

$5^h 35^m$. Le chien est complétement remis et mange de la viande. Dans la nuit, émission de 1000 centimètres cubes d'urine ne moussant pas, et ne précipitant pas par les réactifs usités.

La totalité des urines est mélangée; la quantité d'albumine qui y existe n'est pas dosable.

Conclusions. — Le sérum du sang de vache, injecté à l'état naturel ou après redissolution dans l'eau, n'est pas éliminé par les urines. L'injection de cette substance provoque dans l'organisme des troubles généraux.

IV. — *Injections d'albumines pures et définies, de pouvoir rotatoire connu et exemptes de cendres.*

α. *Injections d'albumine triplombique d'œuf.*

Première expérience, 26 mars 1877. — Chien barbet, pesant $8^{kg},700$, vigoureux, à jeun.

On injecte par la fémorale droite 100 centimètres cubes d'une solution d'albumine triplombique d'œuf contenant $5^{gr},9$ d'albumine ayant pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -31°,77$.

L'injection dure huit minutes et est faite en deux fois, à quelques minutes d'intervalle.

Rien de particulier pendant l'opération.

27. Le chien ne paraît pas se resssentir de l'opération faite la veille.

Pendant la nuit, il a émis 160 centimètres cubes d'une urine citrine, coagulant par la chaleur et par l'acide nitrique.

A midi, nouvelle émission d'urine ne contenant plus trace d'albumine.

On dose la quantité totale contenue dans 160 centimètres cubes d'urine, abstraction faite des cendres et de la néfrozymase; cette quantité est égale à $1^{gr},08$.

Deuxième expérience, 25 avril 1877. — Chienne de chasse $P = 15^{kg}$, bien portante, très-vigoureuse, à jeun.

A 4 heures du soir, on injecte par la fémorale 225 centimètres

cubes d'une solution contenant $8^{gr},866$ d'albumine triplombique d'œuf, dont le pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]j = -36^\circ,5.$$

Rien de particulier pendant et après l'opération.

26. Pendant la nuit, l'animal urine 875 centimètres cubes. Cette urine, chauffée jusqu'à l'ébullition, ne fournit que de rares flocons, visibles seulement après un repos prolongé, quoique la solution injectée d'albumine de Wurtz, étendue de 3 volumes d'eau, précipite abondamment par la chaleur. L'urine est franchement alcaline, d'une couleur ambrée. Les quantités d'urine émises postérieurement ne contiennent plus d'albumine.

La totalité de l'urine est précipitée par 3 volumes d'alcool à 90 degrés. La précipitation ne se fait bien qu'après l'addition d'acétate de soude. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'alcool à 85 degrés, essoré et repris par l'eau; il ne fournit point trace d'albumine en solution. Le précipité est alors dissous dans la potasse caustique très-étendue pour séparer les sels minéraux; on filtre et on reprécipite par l'acide acétique l'albumine.

Celle-ci est lavée à l'eau, dissoute dans l'acide acétique concentré, et l'on prend son pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_j = -54^\circ,6.$$

Nous ne donnons ce nombre que sous toutes réserves, la quantité d'albumine isolée étant très-minime. Cependant nous pouvons affirmer que le pouvoir rotatoire de l'albumine émise est beaucoup plus élevé que celui de l'albumine injectée. Un autre caractère permet de les différencier : tandis que l'albumine triplombique d'œuf ne se dissout que très-difficilement dans l'acide acétique, et que, même en solution très-étendue, la combinaison se prend en gelée, rien de semblable n'est observé pour l'albumine éliminée dans ces circonstances.

Troisième expérience, 7 mai 1877. — Chien de chasse vigoureux, $P = 23^{kg},300$, à jeun.

A 9 heures du matin, on injecte par la fémorale droite 90 centimètres cubes d'une solution contenant 8 grammes d'albumine de Wurtz.

Rien de particulier pendant ni après l'opération.

Le chien n'a pas uriné pendant la nuit du 7 au 8 mai.

8. A 9 heures du matin, émission de 615 centimètres cubes d'une urine citrine, ne précipitant pas par la chaleur, ne coagulant pas par l'alcool à 90 degrés.

Le précipité ne se forme qu'après l'addition d'acétate de soude. Elle coagule par l'acide nitrique.

On précipite la totalité de l'urine par l'alcool à 90 degrés avec addition d'acétate de soude. Le précipité total $= 2^{gr},52$; le précipité n'était presque exclusivement composé que de sels minéraux et de néfrozymase.

Conclusions. — L'albumine de Wurtz introduite dans la circulation, en solution étendue ou concentrée, n'est pas éliminée, ou bien, si elle l'est, ce n'est qu'en quantité extrêmement faible. De plus, l'albumine éliminée ne présente pas les caractères de celle qui a été injectée, puisqu'elle ne coagule ni par la chaleur, ni par l'alcool. L'albumine de Wurtz étant d'une préparation longue et difficile pour l'obtenir d'une pureté parfaite, nous n'avons pu jusqu'à ce jour opérer que sur de petites quantités; nous nous réservons de répéter ces expériences pour déterminer avec plus de précision les caractères de l'albumine émise.

β. *Injections d'albumine sexplombique d'œuf* $[\alpha]_j = -53^o,6$.

27 juin 1877. — Bouledogue de forte taille, très-vigoureux. $P = 18^{kg},700$, à jeun.

A 9 heures du matin, injection par la fémorale droite de 60 centimètres cubes d'une solution contenant 9 grammes d'albumine sexplombique d'œuf.

Rien de particulier pendant l'opération. Dans le courant de la journée, le chien boit et mange comme à l'ordinaire.

Immédiatement après l'opération, émission de 60 centimètres cubes d'urine. La chaleur, l'alcool et l'acide nitrique n'y amènent qu'un louche très-faible.

A 5 heures du soir, nouvelle émission d'urine. Par la chaleur, opalescence; par l'acide nitrique, légers flocons, urine légèrement acide, $Q = 270^{cc}$.

La totalité des urines est précipitée par l'alcool pour doser l'albumine. Poids du précipité obtenu, $6^{gr},73$. En défalquant les cendres, il reste $4^{gr},73$ d'albumine.

A 6 heures du soir, nouvelle émission d'urine ne contenant plus trace d'albumine.

Le précipité total de l'albumine a été lavé à l'alcool, essoré et repris par l'eau. On laisse en contact pendant quelques heures et l'on filtre; la solution filtrée contient une albumine, le filtre en retient une insoluble.

Albumine soluble, incoagulable par la chaleur, difficilement précipitée par l'alcool, dont il faut 4 volnmes à 94 degrés. Elle fluidifie l'empois en quinze minutes et quinze heures, après on décèle du glucose dans le mélange. Son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_j = -70°,5.$$

La quantité en est faible.

Albumine insoluble; elle est lavée avec soin sur le filtre jusqu'à ce qu'on ne trouve plus d'albumine dans l'eau de lavage; elle est dissoute dans l'acide acétique; son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]j = -71°,8.$$

Conclusions. — L'albumine sexplombique d'œuf n'est pas éliminée en totalité. La portion éliminée est modifiée dans ses caractères chimiques et dans son pouvoir rotatoire qui est considérablement augmenté. Nous nous proposons également de reprendre ces expériences.

γ. *Injection d'albumine sexplombique de sérum de sang de vache.*

Première expérience, 21 janvier 1878. — Chienne de chasse vigoureuse, $P = 16^{kg}$ à jeun.

A 9 heures du matin, injection par la fémorale droite de 95 centimètres cubes d'une solution contenant 18 grammes d'albumine sexplombique $[\alpha]_j = -54$. L'injection dure quatorze minutes. Rien de particulier à noter pendant l'opération. Le chien

mange dans l'après-midi une soupe au pain; il n'urine pas dans cette journée.

Dans la nuit du 21 au 22, émission de 400 centimètres cubes d'urine alcaline, ne précipitant ni par la chaleur ni par l'acide nitrique.

Albumine totale des $400^{cc} = 0^{gr},49$.

22. A 10 heures du matin, nouvelle émission de 710 centimètres cubes d'urine alcaline, ne précipitant ni par la chaleur ni par l'acide nitrique.

Albumine totale des $710^{cc} = 0^{gr},184$.

On trouve donc pour 1110 centimètres cubes d'urine; quantité totale émise, $0^{gr},674$ de matière albuminoïde, ce qui représente sensiblement la quantité normale de néfrozymase.

Deuxième expérience, 5 décembre 1877. — Chien de chasse vigoureux, $P = 23^{kg},700$.

A 9 heures du matin, on injecte par la fémorale gauche 70 centimètres cubes d'une solution contenant 18 grammes d'albumine sexplombique. Rien de particulier pendant l'injection, qui dure cinq minutes.

A $5^h 30^m$, première émission d'urine, $Q = 580^{cc}$.

A 6 heures du soir, deuxième émission d'une urine limpide, foncée en couleur, $Q = 395^{cc}$.

Les urines du 5 et du 6 ne se troublent ni par la chaleur ni par l'acide nitrique et ne moussent pas par l'agitation.

100 centimètres cubes sont précipités par l'alcool pour y doser l'albumine. Après dessiccation, le précipité grenu se détache facilement du filtre, ce qui fait prévoir la présence d'une grande quantité de cendres. Pendant la calcination pour le dosage des cendres, on n'a noté que pendant un petit instant l'odeur de corne brûlée. On trouve en effet, pour la quantité de matière albuminoïde de la totalité des urines, $0^{gr},827$, quantité qui correspond sensiblement à la quantité normale de néfrozymase.

Troisième expérience, 6 juin. — Chienne de chasse bien portante, $P = 13^{kg},750$, à jeun.

A 3 heures de l'après-midi, injection par la fémorale d'une solution de 110 centimètres cubes, contenant 15 grammes d'albumine sexplombique. L'injection dure vingt minutes.

Rien de particulier pendant l'opération.

7 juin. Urines de la nuit $= 600^{cc}$. Ces urines sont fortement colorées en rouge.

Nota. — Cette chienne avait subi onze jours auparavant une injection d'eau dans les veines et avait été hématurique.

L'urine mousse par l'agitation, louchit par la chaleur, donne des flocons par l'acide nitrique; elle se trouble par l'alcool et ne précipite que par l'addition d'acétate de soude. Le précipité est coloré en brun. On dose l'albumine dans la totalité des urines : $Q = 1^{gr},02$. Le précipité donnait tous les caractères de la matière colorante des globules sanguins, savoir : dissous dans la potasse étendue, il fournit une solution fluorescente, rouge par réflexion, verte par transparence. La solution, traitée par l'acide acétique, donne un précipité vert sale.

Nous pouvons conclure de ce fait que c'est la matière colorante du sang qui formait la majeure partie du poids de l'albumine recueillie.

Quatrième expérience, 12 juin 1877. — Chien griffon, $P = 12^{kg}$, à jeun.

On injecte par la fémorale droite 80 centimètres cubes d'une solution contenant 10 grammes d'albumine sexplombique. L'opération est faite à $3^h 30^m$ du soir et l'injection dure quinze minutes. Rien de particulier à noter. A $5^h 30^m$, première émission d'urine, $Q = 125^{cc}$.

13. A $8^h 30^m$ du matin, nouvelle émission de 400 centimètres cubes d'urine. Pendant la nuit le chien a eu plusieurs selles brunâtres, liquides et a vomi. On a dû perdre les urines de la nuit.

L'urine des 125 centimètres cubes ne coagule ni par la chaleur ni par l'acide nitrique et louchit à peine par l'alcool. L'urine des 400 centimètres cubes est acide, jaune foncé, elle contient la matière colorante de la bile. On examine au microscope le léger dépôt qu'elle fournit : nombreux leucocytes et déchets épithéliaux.

Un examen du chien pratiqué alors découvre qu'il est affecté d'une uréthrite aiguë, fournissant une suppuration abondante.

L'urine des 400 centimètres cubes est albumineuse et coagule par la chaleur et l'acide nitrique. On a cherché à prendre, mais

sans succès, le pouvoir rotatoire de l'albumine qu'elle contenait; la solution est tellement fluorescente qu'il est impossible de l'observer au polarimètre.

Conclusions. — L'albumine sexplombique de vache, injectée dans les veines, n'est pas éliminée par les urines. C'est ce que démontrent nos trois premières expériences. La quatrième n'infirme pas les résultats précédents si l'on tient compte de l'état morbide de l'animal.

δ. *Injections de gélatine,* $[\alpha_j] = -172^\circ,8$, *à* 31 *degrés* (¹).

Première expérience. — Chien épagneul, $P = 2^{kg},600$, à jeun.

Le 18 juillet 1877, on injecte, à 4 heures de l'après-midi, 100 centimètres cubes d'une solution de gélatine contenant environ 6 grammes de cette substance purifiée et à la température de 39 degrés. L'injection est faite par la jugulaire et terminée en quinze minutes. Vers la fin de l'injection, agitation et malaise de l'animal. Après l'opération il paraît abattu.

A $5^h 20^m$ et à 6 heures, vomissements.

19. Au matin, émission de 165 centimètres cubes d'une urine alcaline, trouble, moussant légèrement et louchissant par la chaleur, sans donner de flocons.

Le trouble de l'urine est dû à des déchets épithéliaux, quelques spermatozoïdes, des bactéries. On a constaté dans cette urine la présence de la matière colorante de la bile.

Le chien a le cou gonflé, il est malade, abattu, refuse de manger, boit un peu.

20. Urine de la nuit $= 200^{cc}$. Cette urine ne fournit de précipité ni par la chaleur ni par l'acide nitrique; elle est fortement colorée en jaune; la réaction de Pettenkofer y fait découvrir la matière colorante de la bile.

On mélange les urines du 19 et du 20, et l'on y dose les matières albuminoïdes. L'alcool fournit un précipité qui, après dessiccation, se détache facilement du filtre et se réduit en poudre.

(¹) Travail inédit de M. A. Béchamp.

Poids du précipité total : $1^{gr},915$. En défalquant les cendres, il reste comme proportion de matières organiques $0^{gr},352$.

Deuxième expérience, 23 juillet 1877. — Chien de chasse, jeune, de forte taille. $P = 11^{kg},200$. A jeun.

A 4 heures du soir, on injecte par la fémorale droite 100 centimètres cubes d'une solution contenant $10^{gr},7$ de gélatine purifiée, et à la température de 39 degrés. L'injection dure quinze minutes. Rien de particulier à noter.

Vers 6 heures, vomissements et selles demi-solides.

24 juillet. — Des déjections ont eu lieu pendant la nuit; les urines, souillées, ne peuvent être analysées. Le chien est abattu, refuse toute nourriture, boit un peu.

Troisième expérience, 26 juillet 1877. — Bouledogue en pleine digestion, bien portant, $P = 18^{kg},700$.

A 9 heures du matin, injection, par la fémorale gauche, de 100 centimètres cubes d'une solution contenant $10^{gr},2$ de gélatine purifiée, et à la température de 39 degrés. Rien de particulier pendant l'injection, qui dure sept minutes. Dans la matinée, le chien boit et mange comme à l'ordinaire.

A $10^{h}30^{m}$, selles demi-liquides.

De 12 heures à $1^{h}20^{m}$, trois vomissements, dont deux alimentaires et un glaireux. Une selle diarrhéique. Le vomissement glaireux est recueilli.

Une heure après l'opération, émission de 100 centimètres cubes d'urine. Elle louchit très-légèrement par la chaleur, ne donne rien par l'acide nitrique et précipite très-légèrement par l'addition de 3 volumes d'alcool à 95 degrés.

Deux heures après l'opération, urines claires, ne fournissant rien par la chaleur et l'acide nitrique; léger louche par l'alcool. Le précipité par l'alcool représente en quantité la proportion normale de néfrozymase.

Examen du vomissement glaireux : il est jaune citrin, clair, avec un peu de mucosités; on sépare ces dernières en passant le liquide à travers un linge fin. Le liquide, filtré et limpide, louchit à peine par l'ébullition et ce louche disparaît par l'addition de 2 gouttes d'acide nitrique. L'alcool ne détermine dans ce liquide qu'un trouble très-faible.

ε. *Injection de gélatine rendue soluble à froid*, $[\alpha] = -152$.

12 décembre 1877. — Chien ratier, bâtard, $P = 5^{kg},700$, à jeun.

A 10 heures du matin, injection, par la fémorale droite, de 100 centimètres cubes d'une solution contenant 9 grammes de gélatine soluble. L'injection dure dix minutes et ne présente rien de particulier.

11 heures. Vomissement glaireux; le chien est abattu.

2 heures. Vomissements en petite quantité.

$2^h 30^m$. Selles diarrhéiques, sanguinolentes.

$4^h 30^m$. L'animal reste couché sur le flanc. On note la continuation des selles diarrhéiques.

Dans la nuit, le chien meurt sans avoir uriné depuis l'opération.

Autopsie. — Poumon gauche vivement congestionné, présentant de nombreuses taches ecchymotiques; nombreux extravasats sanguins dans le parenchyme pulmonaire. Le foie est congestionné. Le cœur, vide, ne présente rien de spécial. Reins extrêmement congestionnés. Rate couverte de taches ecchymotiques nombreuses et de toutes dimensions. La vessie ne contient pas d'urine. Cerveau intact. Le tube digestif est vivement injecté sur tout son parcours; le contenu intestinal est sanguinolent.

Conclusions. — Injectée dans les veines, la gélatine, naturelle ou rendue soluble à froid, détermine chez les chiens des accidents qui intéressent spécialement le tube digestif et les reins, et qui peuvent même amener la mort. Quand les animaux résistent à l'injection de la gélatine naturelle, on remarque une diminution dans la quantité des urines.

Les urines éliminées ne contiennent pas de gélatine; la quantité de matériaux albuminoïdes qu'on retrouve correspond à la proportion normale de néfrozymase.

On pourrait supposer *a priori* que la gélatine a été éliminée par les vomissements ou par les selles : nous n'en avons jamais trouvé dans les vomissements.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1° Après leur injection dans le sang, certaines albumines restent dans l'organisme; d'autres, au contraire, sont éliminées. Dans le premier groupe rentrent l'albumine du sérum du sang, l'albumine de Wurtz ou albumine triplombique d'œuf [1], l'albumine sexplombique de vache, la gélatine. Le deuxième groupe comprend le blanc d'œuf et l'albumine sexplombique d'œuf. Ce sont, jusqu'à présent, les seules matières sur lesquelles nous avons expérimenté.

2° La manière dont les substances albuminoïdes se comportent dans l'organisme, après leur injection, est en rapport avec leur nature : c'est une affaire de qualité et non de quantité.

3° Parmi les albumines éliminées après leur injection, les unes se retrouvent dans les urines avec l'ensemble de leurs caractères et n'ont, par conséquent, subi aucune transformation de la part de l'organisme; les autres présentent dans leurs propriétés des modifications profondes. Le blanc d'œuf est un exemple du premier genre, et le seul que nous ayons observé. L'albumine triplombique et l'albumine sexplombique d'œuf ont, au contraire, présenté des modifications : la première dans son pouvoir rotatoire, la seconde dans son pouvoir rotatoire et dans sa solubilité après précipitation par l'alcool.

4° Les exemples précédents montrent qu'il n'est pas indifférent, dans une étude de cet ordre, d'opérer avec des mélanges d'albumines ou avec des albumines isolées.

5° L'injection de certaines albumines amène dans l'économie des désordres fonctionnels plus ou moins considérables, pouvant même déterminer la mort; exemples : la

---

[1] L'albumine triplombique d'œuf a été éliminée quelquefois, mais alors en quantité extrêmement faible.

gélatine et, dans certains cas, le sérum du sang lui-même.

6° Les urines des animaux injectés sont, dans la grande majorité des cas, alcalines.



SUR L'AMIDON;

PAR MM. F. MUSCULUS ET D. GRUBER.

Dans une publication précédente (MUSCULUS, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. IX, p. 203, 1860), l'un de nous, en étudiant l'action de la diastase et des acides dilués sur l'amidon, est arrivé à la conclusion que la saccharification de cette substance sous l'influence de ces agents doit être considérée comme un phénomène de dédoublement, c'est-à-dire que l'amidon ne se transforme pas d'abord en dextrine par changement isomérique, puis en sucre par hydratation, comme on l'admettait alors, mais que la dextrine et le sucre se produisent simultanément, qu'il y a hydratation suivie de dédoublement en dextrine et sucre. Cette théorie n'a pas été admise par tous les chimistes; la plupart même de ceux qui se sont particulièrement occupés de la question, tels que Payen, Béchamp, Nægeli, Philipp, Schwarzer, Schulze, Bondonneau, O'Sullivan, etc., etc., l'ont combattue.

Dans une série de travaux publiés pendant les années 1861, 1865, 1869, 1874, l'un de nous a cherché à démontrer la justesse de ces vues, sans parvenir à écarter toutes les objections.

Depuis trois ans, ces études ont été continuées en collaboration avec M. Gruber, brasseur à Strasbourg.

Grâce aux découvertes de quelques-uns des adversaires de notre théorie, particulièrement à celles de M. O'Sullivan et de M. Bondonneau, nous avons pu asseoir notre

théorie sur de nouvelles bases, et, quoique nous ne soyons pas encore parvenus à résoudre entièrement le problème si complexe de la constitution de l'amidon, nous croyons cependant que les résultats obtenus par nous, et qui forment l'objet de la présente Note, permettent d'entrevoir dans un avenir prochain la solution de ce problème.

En 1847, M. Dubrunfaut annonça que, pendant l'action de la diastase sur l'amidon, il ne se forme pas de glucose, mais un autre sucre qu'il appelle *maltose*. La maltose, d'après ce savant, a un pouvoir rotatoire triple de celui du glucose, est moins soluble dans l'alcool et se transforme en glucose sous l'influence des acides minéraux étendus et bouillants.

La maltose se forme également dans les premières phases de la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique.

Cette découverte fut longtemps contestée ; on ne crut pas à l'existence de la maltose, que l'on considéra comme un mélange de glucose et de dextrine jusqu'en 1872, où M. O'Sullivan confirma le travail de M. Dubrunfaut, et le compléta (*Journal of the chemical Society*, july 1872).

D'après le chimiste anglais, il ne se forme que de la maltose par l'action de la diastase sur l'amidon.

Ce sucre aurait pour formule



$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O.$$

Son pouvoir rotatoire spécifique serait de

$$[\alpha] = +150,$$

et son pouvoir réducteur d'un tiers moins grand que celui du glucose, c'est-à-dire que, d'après M. O'Sullivan, 100 parties de maltose réduisent autant de liqueur cupropotassique que 66 de glucose. Nous dirons donc que le pouvoir réducteur de la maltose est 66, celui du glucose étant 100.

Les faits avancés par M. O'Sullivan ont été vérifiés et

confirmés par M. Schulze (*Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. VII, 1858.)

Comme ils sont d'une grande importance pour la détermination de la constitution de l'amidon, nous avons repris la question à notre tour, dans le but surtout de voir si la maltose est réellement une substance unique ou un mélange de glucose et de dextrine.

Dans ce but nous avons délayé 300 grammes de fécule dans 2 litres d'eau, et nous y avons ajouté de la diastase. Le tout a été chauffé au bain-marie, d'abord à 76 degrés, afin de faciliter la dissolution de la fécule, puis maintenu à une température de 50 à 60 degrés pendant deux heures, enfin abandonné à la température du laboratoire jusqu'au lendemain. En ce moment le liquide ne se colorait plus avec l'iode ni en bleu ni en rouge.

Nous l'avons filtré, évaporé en consistance sirupeuse, et additionné de 4 litres d'alcool à 95 degrés. Il se forma un abondant précipité. Ce précipité étant surtout composé de dextrine, nous ne l'avons pas examiné. Après deux jours de repos, le liquide fut décanté et filtré. A la solution alcoolique nous ajoutâmes 1 litre d'éther. Le précipité qui se forma se déposa à l'état sirupeux au fond de la bouteille, et au bout de quatre jours le liquide surnageant était entièrement clair et put être décanté.

Premier précipité.

Ce précipité, que nous désignons par le n° 1, fut dissous dans l'eau ; la solution, bouillie un instant pour chasser les dernières traces d'éther, fut ensuite examinée dans le tube de 220 millimètres du saccharimètre de Soleil et Duboscq. Elle montra une rotation à droite de $62^\circ,5$.

Si maintenant nous voulons calculer la proportion de maltose contenue dans cette solution, en admettant avec M. O'Sullivan que le pouvoir rotatoire spécifique de ce sucre est de $+150$, nous trouvons qu'une solution en conte-

nant 1 pour 100, vue à travers le tube de 220 millimètres, tourne de 13°,5. En divisant 62°,5 par 13°,5, nous voyons que la solution de notre premier précipité doit renfermer 4gr,63 pour 100 de maltose.

Y a-t-il concordance de ce titre avec le chiffre obtenu par le dosage au moyen de la liqueur cupropotassique, ce qui devra être si le précipité est formé d'un corps unique ayant les pouvoirs rotatoire et réducteur indiqués par M. O'Sullivan? Or, pour réduire 20 centimètres cubes de liqueur bleue, il nous a fallu 5cc,2 de la solution, ce qui représente 2gr,5 pour 100 de glucose, et, comme la maltose doit réduire un tiers de moins que le glucose, la réduction obtenue représenterait 3gr,83 pour 100 de maltose.

Ainsi l'analyse optique nous accuse 4gr,63 pour 100 de maltose, et l'analyse chimique 3gr,83 pour 100. Le précipité n° 1 n'est donc pas de la maltose pure. Comme le pouvoir réducteur du précipité est trop faible, nous avons pensé qu'il devait contenir encore un peu de dextrine.

Pour nous en assurer, nous avons eu recours à la fermentation, qui a effectivement laissé un résidu tournant à droite le plan de la lumière polarisée, et qui, après une ébullition prolongée avec une solution d'acide sulfurique étendu, fermenta de nouveau, et cette fois complétement. Ce résidu était donc bien de la dextrine.

De plus, une autre portion de la solution du précipité n° 1 fut évaporée en consistance sirupeuse et abandonnée à elle-même pendant un mois sans accuser de traces de cristallisation.

Deuxième précipité.

Le liquide décanté du précipité n° 1 fut alors additionné de 2 litres d'éther; il se forma un nouveau précipité dont la solution fournit à l'analyse les résultats suivants :

Saccharimètre (50°) (maltose)........	3gr,70 pour 100
Liqueur bleue 20cc (5cc,5) maltose.....	3gr,57 pour 100

Ces chiffres sont plus concordants que les précédents ; donc il y a lieu de supposer que le précipité n° 2 est de la maltose dans un état plus grand de pureté.

La solution évaporée cristallisa en effet au bout de quinze jours.

Troisième précipité.

2 nouveaux litres d'éther furent ensuite ajoutés au liquide décanté du deuxième précipité. Le lendemain les parois de la bouteille commencèrent à se tapisser de cristaux et, après quatre jours, la cristallisation fut complète.

La solution de ces cristaux donna à l'analyse :

Saccharimètre (57°) (maltose)........	$4^{gr},22$ pour 100
Liqueur bleue 20^{cc} ($4^{cc},8$) maltose....	$4^{gr},16$ pour 100

Quatrième précipité.

Enfin une dernière addition d'éther au liquide décanté du précipité n° 4 produisit un précipité qui cristallisa avec la même rapidité que le précipité n° 3.

La solution montra à l'analyse :

Saccharimètre (49°) (maltose).........	$3^{gr},63$ pour 100
Liqueur bleue 20^{cc} ($5^{cc},6$) maltose.....	$3^{gr},75$ pour 100

L'identité des deux derniers précipités prouve qu'ils ne sont pas formés d'un mélange de glucose et de dextrine, car la solubilité de ces deux substances dans l'alcool éthéré est bien différente, de sorte que des précipitations fractionnées ne pourraient jamais donner des précipités de même composition. Du reste, leur solution additionnée de levûre de bière fermenta sans laisser de résidu optiquement actif, ce qui démontre encore l'absence de la dextrine.

La rapide cristallisation de ces précipités prouve, en outre, qu'ils étaient formés par de la maltose très-pure. Nous nous sommes en effet assurés qu'en ajoutant une petite quantité de dextrine ou de glucose à une solution de

maltose, on retarde considérablement la cristallisation, si même on ne l'empêche tout à fait.

Enfin l'exactitude des chiffres indiqués par M. O'Sullivan pour les pouvoirs rotatoire et réducteur de la maltose est prouvée par la concordance des chiffres obtenus avec les deux précipités n°s 3 et 4 par l'analyse optique et par l'analyse chimique.

La petite différence de 0,06 à 0,08 pour 100 peut être considérée comme étant dans la limite des erreurs d'observation.

Pour compléter la démonstration que la maltose n'est pas un mélange de glucose et de dextrine, nous avons encore fait l'expérience suivante :

On sait, en outre, que le glucose cristallisé, fraîchement dissous dans l'eau, a un pouvoir rotatoire double de celui qu'il possède après avoir été préalablement fondu ou si sa solution a été à 100 degrés.

Ce phénomène ne se présente pas avec la maltose, que sa solution soit faite à chaud ou à froid ; qu'elle ait été à l'état cristallin avant la dissolution ou préalablement fondue, son pouvoir rotatoire est exactement le même, ce qui n'aurait évidement pas eu lieu si elle était composée de glucose et de dextrine.

La maltose est transformée rapidement en glucose quand on la fait bouillir avec de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide sulfurique : la réaction est achevée au bout d'une demi-heure.

La diastase, au contraire, ne la transforme que très-difficilement ; nous n'avons même eu aucun résultat en l'attaquant avec une quantité de diastase capable de saccharifier un poids 10 fois plus grand de fécule. D'après cela, on pourrait croire que, dans la saccharification de l'amidon par la diastase, il ne se forme que de la maltose et pas de glucose. Il n'en est cependant pas ainsi. Nous avons pu, en effet, constater la présence du glucose dans

la solution alcoolique éthérée que nous avons décantée du précipité n°4.

Pour cela la solution fut soumise à la distillation; après le départ de l'éther et de l'alcool, il resta un sirop que nous avons redissous dans l'alcool; à cette solution nous avons ajouté 4 fois son volume d'éther. Il se forma un abondant précipité, principalement composé de maltose. Le liquide surnageant, après s'être éclairci, fut décanté et distillé. Le résidu, qui ne tarda pas à cristalliser, avait toutes les propriétés du glucose : même pouvoir rotatoire et même pouvoir réducteur; les cristaux fondaient à 100 degrés; dissous dans l'eau, ils possédaient un pouvoir rotatoire qui se réduisait à la moitié après que la solution eut été chauffée à 100 degrés.

Quoique la proportion de glucose qui prend naissance avec la maltose ne soit pas bien grande (nous en avons obtenu environ 3 grammes), sa présence s'oppose cependant au dosage exact de la maltose par la réduction de la liqueur bleue. D'autant plus que ce mode de dosage est encore affecté d'une autre cause d'erreur provenant de ce que la partie non saccharifiée réduit également cette liqueur, ainsi que nous le verrons plus loin.

De même que la diastase, l'acide sulfurique dilué et bouillant forme de la maltose avec l'amidon. Nous avons pu, en effet, retirer ce sucre de l'amidon saccharifié par l'acide sulfurique à l'aide de la méthode des précipitations fractionnées, décrite plus haut.

Mais ici nous avons trouvé beaucoup plus de glucose; déjà le troisième précipité produit par l'éther avait un pouvoir réducteur plus fort que s'il avait été formé de maltose pure, et la solution alcoolique éthérée, décantée de ce précipité, laissa, après la distillation, environ 60 grammes d'un sirop contenant du glucose presque pur.

Quand on compare de l'amidon saccharifié par l'acide sulfurique jusqu'à disparition de toute réaction colorée

avec l'iode, avec de l'amidon sur lequel on a fait agir un grand excès de diastase, on ne trouve aucune différence dans leur pouvoir réducteur. Les deux produits réduisent, en effet, la liqueur cupropotassique comme s'ils contenaient 51 à 52 pour 100 de glucose.

Leur composition ne peut cependant pas être la même, puisque celui obtenu avec l'acide sulfurique contient beaucoup plus de glucose que l'autre, et comme le glucose a un pouvoir réducteur d'un tiers plus fort que celui de la maltose, il faut qu'à égalité de pouvoir réducteur la somme des sucres soit plus grande dans le produit diastasique, c'est-à-dire qu'une plus forte proportion d'amidon ait été saccharifiée. C'est ce que la fermentation met en évidence : nous avons obtenu, en effet, 26,4 pour 100 d'alcool avec le produit sulfurique, et 38 pour 100 avec le produit diastasique.

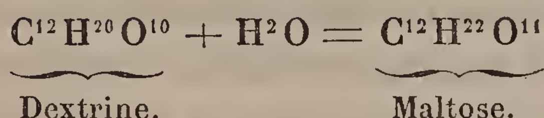
Cet exemple montre combien l'emploi exclusif de la liqueur cupropotassique peut induire en erreur dans l'appréciation du degré de saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique.

En comparant maintenant les dextrines restées après la fermentation dans nos deux essais, nous avons constaté qu'elles différaient notablement entre elles, soit par leur pouvoir rotatoire, soit par leur manière de se comporter avec la diastase.

La dextrine provenant de l'action diastasique n'était, en effet, plus attaquée par le ferment, tandis que celle de la saccharification sulfurique produisit encore, sous l'influence de la diastase, une quantité considérable de sucre.

La non-identité de ces deux dextrines pouvait être prévue par les travaux antérieurs de l'un de nous, de même que par ceux de M. Bondonneau. Ce chimiste a, en effet, isolé trois dextrines différant entre elles par leur pouvoir rotatoire et leur solubilité dans l'alcool (*Bull. Soc. chim.*, 1875).

D'après M. O'Sullivan, au contraire, les dextrines que l'on obtient en faisant des saccharifications incomplètes, soit à l'aide des acides, soit avec la diastase, auraient toutes le même pouvoir rotatoire, qui serait de $[\alpha] = +204$, quelle que soit la proportion d'amidon non saccharifiée qui reste. Cette dextrine serait un isomère de l'amidon qui se changerait en maltose par simple hydratation, d'après l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{Dextrine.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}}$$

A l'appui de sa thèse, M. O'Sullivan cite une expérience où il dit avoir obtenu, par l'action d'une infusion de malt sur l'amidon, un produit ayant un pouvoir réducteur de 65, c'est-à-dire réduisant comme s'il renfermait 65 pour 100 de glucose. Comme il venait de découvrir, d'un autre côté, que le pouvoir réducteur de la maltose est précisément de 65 à 66, il pensait être arrivé à une transformation complète de l'amidon en maltose.

Afin de démontrer que la formule de l'amidon ne peut pas être aussi simple que le croit M. O'Sullivan, nous allons d'abord rappeler qu'à la suite de notre premier travail sur l'amidon, où nous croyons être arrivés à une dextrine inattaquable par la diastase au moment où le tiers de l'amidon paraissait être saccharifié, plusieurs autres chimistes ont entrepris l'étude de l'amidon dans ce sens, et ont constaté qu'en employant un grand excès de diastase on peut arriver à un produit qui réduit comme s'il renfermait 51 à 52 pour 100 de glucose, mais qu'on ne peut pas dépasser ce point. Ce fait étant en désaccord avec la théorie qui veut que l'amidon se change d'abord en dextrine, puis en sucre, Payen a cherché à l'expliquer, en attribuant le ralentissement de l'action de la diastase à la présence du sucre formé. Dans un travail antérieur, l'un de nous a déjà montré qu'en mêlant de la glucose à l'amidon, la saccha-

rification par la diastase jusqu'à disparition de toute réaction colorée avec l'iode marche tout aussi rapidement que si l'amidon est pur, mais qu'à partir de ce moment la présence du sucre paraît ralentir la marche de la réaction.

Nous avons fait de nouvelles expériences. Celles-ci n'ont pas confirmé ce dernier point ; mais elles démontrent que, si la saccharification de l'amidon par la diastase, arrivée à un certain degré, ne fait plus de progrès, cela provient bien de ce que la partie non saccharifiée n'est plus saccharifiable par la diastase, et non de ce qu'il y a du sucre en présence.

Voici comment nous avons opéré :

Nous avons délayé 200 grammes de fécule dans 2 litres d'eau, puis chauffé ce mélange jusqu'à 70 degrés avant d'y introduire la diastase. Nous avons maintenu le liquide entre 70 et 76 degrés, en y ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités de diastase, jusqu'à ce que la dissolution de l'amidon fût complète et qu'il n'y eût plus de réaction colorée avec l'iode, puis nous avons détruit la diastase par l'ébullition.

On sait qu'en opérant de cette façon on arrive à faire disparaître la coloration avec l'iode au moment où le quart de l'amidon paraît avoir été transformé en glucose.

Après le refroidissement, le liquide a été filtré et additionné de levûre de bière. Quand la fermentation fut achevée, nous l'avons évaporé, redissous le résidu dans de l'alcool à 70 degrés, et ajouté à la solution de l'alcool absolu. La dextrine qui se précipita fut desséchée à 110 degrés.

Cette dextrine ne se colorait plus avec l'iode; nous l'appellerons pour cela *achroodextrine* avec M. Brücke, et nous la désignerons par I.

Une deuxième saccharification a été obtenue en ajoutant la diastase à froid au mélange de fécule et d'eau, et en chauffant le tout d'abord à 76 degrés, puis en maintenant la solution entre 50 et 60 degrés pendant une heure. Le

produit desséché avait un pouvoir réducteur de 45 degrés; la saccharification avait donc été poussée beaucoup plus loin. Nous en avons retiré, par la fermentation, une dextrine que nous appelons *achroodextrine II*.

Enfin nous avons fait une troisième saccharification en opérant d'abord comme pour la dextrine II, puis, afin de pousser la saccharification aussi loin que possible, nous avons ajouté une nouvelle quantité de diastase à la liqueur refroidie, et nous avons laissé agir le ferment pendant cinq jours à la température du laboratoire, après avoir ajouté 20 pour 100 d'alcool pour empêcher la putréfaction. Le produit obtenu avait un pouvoir réductif de 52 degrés, et nous a fourni une dextrine que nous appelons *achroodextrine III*.

Ces trois dextrines réduisaient la liqueur bleue l'une autant que l'autre; leur pouvoir réducteur était de 12, c'est-à-dire qu'elles réduisaient comme si elles contenaient 12 pour 100 de glucose. Nous considérons cette réduction comme étant produite par les dextrines elles-mêmes; mais si l'on veut qu'elle soit due à la présence d'une petite quantité de sucre qui aurait échappé à la fermentation, nous ferons remarquer que les trois dextrines contenant la même proportion de sucre, si la diastase agit différemment sur chacune d'elles, c'est que ces dextrines ne peuvent pas être identiques.

La détermination de leur pouvoir rotatoire nous a déjà fourni une première preuve de leur non-identité. En effet, nous avons eu les chiffres suivants :

I...... $[\alpha] = +210$
II...... $[\alpha] = +199$
III...... $[\alpha] = +190$

Nous avons alors pesé 4 grammes de chacune de ces dextrines que nous avons dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, et nous avons ajouté à chaque solution $0^{gr},1$ de dia-

stase, quantité capable de saccharifier en moins d'une heure 20 grammes de fécule jusqu'à disparition de coloration avec l'iode. Les trois solutions ont été alors chauffées au bain-marie entre 50 et 60 degrés pendant une heure, puis examinées de nouveau au polarimètre et avec la liqueur bleue.

La dextrine III n'avait pas varié : son pouvoir rotatoire et son pouvoir réducteur étaient restés les mêmes.

La dextrine II avait maintenant un pouvoir rotatoire de 168 au lieu de 199 qu'elle avait primitivement, et son pouvoir réducteur était monté de 12 à 20.

Le pouvoir rotatoire de la dextrine I s'était abaissé de 210 à 159, et son pouvoir réducteur avait augmenté de 12 à 36,5.

Pour prouver que ces changements étaient dus à la formation du sucre, nous avons additionné les trois solutions de levûre de bière. La solution I est entrée rapidement en fermentation; la solution II a fermenté un peu, mais aucun dégagement de gaz ne s'est produit dans la solution III.

Cette expérience démontre que les différentes dextrines que l'on obtient, en poussant la saccharification de l'amidon par la diastase plus ou moins loin, ne sont pas identiques, et qu'elles produisent avec la diastase d'autant plus de sucre que l'amidon dont elles proviennent a été moins saccharifié.

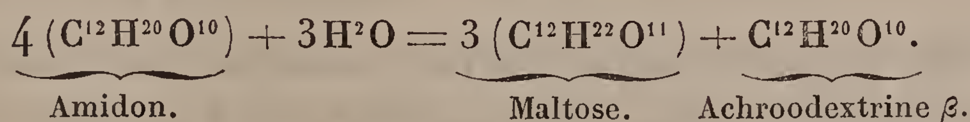
Nous pouvons donc admettre l'existence d'au moins deux dextrines différentes non colorables par l'iode. L'une que nous appellerons *achroodextrine* α avec un pouvoir rotatoire $[\alpha] = 210$ et un pouvoir réducteur de 12, qui est facilement attaquable par la diastase (moins cependant que l'amidon), et l'achroodextrine β dont le pouvoir rotatoire $[\alpha] = 190$, le pouvoir réducteur 12, et qui est inattaquable par la diastase.

On trouve ces deux dextrines dans la bière : l'achroo-

dextrine α dans la bière brune obtenue avec du malt fortement torréfié, et l'achroodextrine β dans celle qui a été fabriquée avec du malt pâle. On sait que le malt torréfié s'obtient en chauffant le malt après sa dessiccation jusqu'à 110 à 120 degrés. A cette température, la diastase est altérée en partie; son action est donc affaiblie; aussi obtient-on avec ce malt des bières pauvres en alcool et riches en matières extractives. Dans le malt pâle, au contraire, la diastase a conservé toute son énergie, et la bière devient plus alcoolique et moins extractive. En soumettant les extraits de ces deux bières à l'action de la diastase, on voit que celle de la bière pâle n'est presque plus attaquée, tandis que celle de la bière brune fournit encore une notable quantité de sucre. Ces bières ne diffèrent donc pas seulement par la quantité de dextrine, comme on le croit, mais chacune contient une dextrine différente.

Nous avons fait plusieurs essais pour déterminer la proportion d'achroodextrine β qui reste après la fermentation, et nous avons trouvé que de l'amidon séché préalablement à 110 degrés en laisse à peu près le quart de son poids, et produit les trois quarts du poids de l'alcool qu'il pourrait fournir en fermentant complétement. Les quantités d'alcool obtenues ont varié effectivement entre 38 et 39 pour 100.

D'après cela, nous nous croyions autorisés à représenter le résultat de l'action de la diastase sur l'amidon par l'équation suivante :



$$\underbrace{4\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Amidon.}} + 3H^2O = \underbrace{3\,(C^{12}H^{22}O^{11})}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{Achroodextrine } \beta}.$$

Avant de nous arrêter à ces conclusions, nous avons cherché s'il ne se produirait pas une nouvelle dextrine en laissant l'amidon en contact avec la diastase pendant plusieurs mois.

Pour cela nous avons dissous 100 grammes de fécule

dans 800 centimètres cubes d'eau à l'aide d'un peu de diastase, et nous avons ajouté à la liqueur filtrée 200 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés. Cette liqueur a été ensuite introduite dans un flacon bouché avec un bon bouchon en caoutchouc, et abandonnée à la température du laboratoire pendant un an. Tous les trois mois nous y ajoutâmes une nouvelle quantité de diastase.

De temps en temps elle fut examinée au saccharimètre. Elle marquait primitivement 134 degrés dans le tube de 220 millimètres. Au bout de six mois, elle ne marquait plus que 115, puis 110 degrés, et enfin 97 degrés au moment où nous avons arrêté l'expérience. Cette rotation étant inférieure à ce qu'elle eût été si tout l'amidon avait été transformé en maltose, nous pensions que la saccharification était complète et qu'une partie du maltose avait passé à l'état de glucose. Nous pûmes, en effet, en retirer ces deux sucres à l'aide de la méthode des précipitations fractionnées par l'alcool et l'éther; mais le premier précipité produit par l'alcool, ayant été soumis à la fermentation, laissa un résidu optiquement actif et transformable en glucose par l'acide sulfurique dilué et bouillant. Il restait donc encore de la dextrine non attaquée.

Cette dextrine a été purifiée par le procédé décrit plus haut et séchée à 100 degrés.

Voici ses propriétés :

Pouvoir rotatoire......	$[\alpha] = +150$
Pouvoir réducteur......	$[\alpha] = \quad 28$

Elle a donc le même pouvoir rotatoire que la maltose, et un pouvoir réducteur à peu près moitié moindre. Nous l'appellerons *achroodextrine* γ.

La forte réduction produite par cette dextrine nous a d'abord fait supposer qu'elle renfermait encore du sucre non fermenté.

Pour nous en assurer, nous l'avons soumise à une nou-

velle fermentation ; mais il ne s'est plus dégagé de gaz carbonique, et le pouvoir réducteur n'a pas varié. Il doit donc être attribué à l'achroodextrine γ elle-même.

Si l'on peut supposer à la rigueur que les autres dextrines doivent leur pouvoir réducteur à une petite quantité de sucre que la fermentation ne détruit pas, il n'en est pas de même de l'achroodextrine γ, qui renfermerait, d'après la réduction, près de la moitié de son poids de maltose. On ne voit pas pourquoi une pareille proportion de sucre ne fermenterait pas.

Nous admettons que toutes ces dextrines sont des corps réducteurs au même titre que la dextrine γ, car, en les dissolvant dans l'alcool et les précipitant par des additions successives d'éther, nous n'avons jamais pu obtenir de précipités fermentescibles.

Notre opinion est confirmée par une observation de M. W. Nægeli [1]. Ce chimiste fait remarquer que l'amidon soluble, qu'il appelle *amylodextrine,* substance insoluble dans l'eau froide, réduit l'oxyde de cuivre malgré tous les lavages qu'on lui fait subir, et qui devraient nécessairement entraîner jusqu'aux dernières traces de sucre.

L'achroodextrine γ peut être obtenue par des procédés plus rapides que celui décrit plus haut. La meilleure méthode consiste à faire bouillir de la fécule avec une solution d'acide sulfurique au $\frac{1}{50}$, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus avec l'alcool, puis de détruire le sucre formé par la fermentation.

On peut également la retirer des glucoses cristallisés du commerce qui, comme on sait, contiennent toujours de 12 à 15 pour 100 d'une substance non fermentescible et dextrogyre. Cette substance n'est autre chose que de l'achroodextrine γ ; car les fabricants arrêtent la saccha-

---

(1) *Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe* 1874.

rification au moment où le liquide ne précipite plus avec l'alcool.

On obtient encore la même dextrine en faisant fermenter de l'amidon préalablement dissous à l'aide de la diastase et de la levûre de bière réunies. En opérant ainsi, il faut employer une faible proportion de diastase, sans cela on n'obtient qu'un résidu insignifiant, comme le prouve l'expérience suivante. Après nous être assurés que l'achroodextrine γ n'est pas attaquée par un mélange de $0^{gr},2$ pour 100 de diastase et de levûre, nous avons cru pouvoir nous servir de cette méthode pour déterminer la proportion d'achroodextrine γ qui se forme dans la saccharification de l'amidon. Pour cela nous avons dissous 8 grammes d'amidon soluble, préalablement séché à 110 degrés dans 200 centimètres cubes d'eau chaude. Après le refroidissement nous avons ajouté $0^{gr},2$ de diastase et 2 grammes de levûre fraîche. Quand la fermentation fut achevée, nous avons examiné le liquide au polarimètre. A notre grand étonnement, la rotation était presque nulle. Le résidu préalablement lavé à l'alcool absolu et séché ne pesa que $0^{gr},40$, c'est-à-dire le vingtième de l'amidon employé. La distillation nous a fourni $3^{gr},93$ d'alcool, ou 49,1 pour 100 de l'amidon employé.

En admettant que le résidu en aurait donné une quantité proportionnelle s'il avait fermenté, on arrive à 52 pour 100, chiffre très-rapproché de celui trouvé par M. Pasteur avec le sucre de canne.

Ce résultat semblerait prouver que la dextrine γ est plus facilement attaquée par la diastase quand elle est à l'état naissant que quand elle est isolée, ou, ce qui est plus probable, d'après quelques essais que nous sommes en train de faire, que l'énergie de la diastase et du ferment réunis est exaltée par leur fonctionnement même.

Quoi qu'il en soit, nous avons dû renoncer à l'espoir d'arriver par ce moyen à une détermination quantitative

de la proportion d'achroodextrine γ contenue dans l'amidon.

Nous nous sommes assurés que cette dextrine se transforme en glucose par l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué sans qu'il se produise une nouvelle dextrine, quand on arrête l'opération avant que la saccharification soit complète.

CONCLUSIONS.

Voici maintenant la liste des différents corps qui se produisent aux dépens de l'amidon sous l'influence de la diastase ou de l'acide sulfurique dilué et bouillant.

1° *Amidon soluble.* — Ce corps a été obtenu à l'état de pureté par l'un de nous (MUSCULUS, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1267, 1869, et *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 385, 1874).

Il est insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau chauffée à 50-60 degrés. Il se colore avec l'iode en rouge vineux, quand il est en dissolution dans l'eau, et en beau bleu quand il est à l'état solide. Séché à l'air avec un excès d'iode, il prend des teintes violettes, jaunes ou brunes.

Son pouvoir rotatoire est.... $[\alpha] = +218$
Son pouvoir réducteur...... $[\alpha] = +\ \ 6$

2° *Érythrodextrine.* — Ce corps a été ainsi nommé par M. Brücke à cause de la couleur rouge qu'il prend avec l'iode.

Il se distingue du précédent en ce qu'il ne devient jamais insoluble dans l'eau froide et en ce qu'il se colore toujours en rouge avec l'iode, qu'il soit en dissolution ou à l'état solide. Il forme la majeure partie de la dextrine du commerce.

L'amidon soluble et l'érythrodextrine sont attaqués avec la plus grande facilité par les moindres quantités de diastase.

3° *Achroodextrine α.* — Ne se colore pas avec l'iode.

Pouvoir rotatoire..... $[\alpha] = + 210$
Pouvoir réducteur.... $[\alpha] = + 12$

Saccharifiable partiellement par la diastase, mais moins facilement que l'amidon soluble et l'érythrodextrine.

4° *Achroodextrine β.*

Pouvoir rotatoire..... $[\alpha] = + 190$
Pouvoir réducteur.... $[\alpha] = + 12$

Inattaquables par la diastase, au moins dans les vingt-quatre heures.

5° *Achroodextrine λ.*

Pouvoir rotatoire..... $[\alpha] = + 150$
Pouvoir réducteur.... $[\alpha] = + 28$

Inattaquable par la diastase, même si on laisse agir ce ferment pendant un an. L'acide sulfurique dilué et bouillant la transforme en glucose, mais seulement après plusieurs heures d'ébullition.

6° *Maltose.*

Formule : $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Pouvoir rotatoire..... $[\alpha] = + 150$
Pouvoir réducteur..... $[\alpha] = + 66$

Inattaquable par la diastase, dans les conditions ordinaires.

Fermentescible.

7° *Glucose.*

Formule : $C^6H^{12}O^6, H^2O$

Pouvoir rotatoire..... $[\alpha] + 57$
Pouvoir réducteur..... $[\alpha] + 100$

Fermentescible.

Les chiffres que nous donnons ici pour les pouvoirs rotatoire et réducteur des dextrines ne sont qu'approchés;

car, comme ces substances ne cristallisent pas et qu'elles ne forment pas de combinaisons stables, il est impossible de les obtenir entièrement pures. Mais ils montrent néanmoins que le pouvoir rotatoire des dextrines, qui prennent naissance dans la transformation de l'amidon en sucre, diminue au fur et à mesure que la saccharification avance, et que leur pouvoir réducteur au contraire augmente, ainsi que leur résistance à l'action de la diastase.

Les dextrines que M. Bondonneau a isolées ne sont pas tout à fait identiques aux nôtres; mais ce chimiste a constaté comme nous que leur pouvoir rotatoire diminue à mesure que la saccharification avance et que leur solubilité dans l'alcool augmente. L'idée de dédoublements successifs avec hydratation devait donc se présenter naturellement à son esprit, d'autant plus que toutes ces dextrines se produisent simultanément avec le sucre. M. Bondonneau a préféré l'hypothèse des changements isomériques suivis d'hydratation, et a été amené ainsi à cette conclusion : que l'amidon, avant de s'hydrater pour se changer en glucose, passe d'abord par trois modifications isomériques successives :

Dextrine α.
Dextrine β.
Dextrine γ.

La découverte d'une quatrième dextrine et celle du maltose portent maintenant le nombre de ces modifications à cinq ; c'est-à-dire que l'amidon, avant de se transformer en glucose, passerait successivement par les états suivants :

Érythrodextrine.
Achroodextrine α.
Achroodextrine β.
Achroodextrine γ.
Maltose,

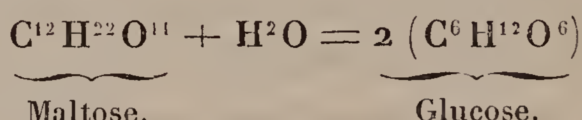
ce qui est déjà plus difficile à concevoir. Mais c'est sur-

tout l'existence des dextrines inattaquables par la diastase qui rend l'ancienne théorie tout à fait inadmissible.

Nous considérons donc l'amidon comme un polysaccharide de la formule $n\,(C^{12}H^{20}O^{10})$ (nomenclature de M. Berthelot), dans laquelle la valeur exacte de n, qui ne paraît pas être moindre que 5 ou 6, reste à déterminer.

Sous l'influence des ferments diastasiques et des acides dilués, cet hydrate de carbone subit une série d'hydratations et de dédoublements successifs. A chaque dédoublement, il se forme de la maltose et une nouvelle dextrine à poids moléculaire plus faible; n devient de plus en plus petit, jusqu'à production de l'achroodextrine γ, laquelle se transforme probablement en maltose par simple hydratation.

La maltose s'hydrate ensuite à son tour et se dédouble en 2 molécules de glucose, suivant l'équation



$$\underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + H^2O = \underbrace{2\,(C^6H^{12}O^6)}_{\text{Glucose.}}$$

NOTE SUR LA NITRIFICATION;

Par M. Robert WARRINGTON.

(Extrait du *Journal of the chemical Society*; janvier 1878.)

J'ai l'honneur de présenter à la Société le résultat de quelques expériences sur la nitrification, qui ont été faites récemment dans le laboratoire de Rothamsted.

La formation des nitrates dans le sol, dans des conditions favorables d'humidité, de température et d'aération, est une réaction bien connue et qui a été fréquemment étudiée. L'importance technique de cette opération est très-grande, puisqu'elle constitue la seule source de formation

naturelle du salpêtre. Elle est également intéressante pour les agriculteurs, qui savent que les nitrates servent beaucoup à la nutrition des plantes et que leur déperdition par l'égouttement du sol est une des grandes difficultés contre lesquelles les fermiers ont à lutter.

Les corps qui abandonnent de l'acide nitrique dans le sol sont : 1° les différentes substances organiques azotées qui proviennent de la décomposition des matières animales ou végétales ; et 2° les sels ammoniacaux qui se produisent en petite quantité pendant la décomposition de la matière organique ou qui sont apportés dans le sol par la pluie et même, dans quelques cas, lui sont fournis par l'engrais qu'on y dépose. Quelques auteurs pensent que l'azote libre de l'atmosphère est l'une des sources des nitrates contenus dans le sol ; mais jusqu'à présent on n'a pas d'autre preuve de cette origine que la présence dans l'eau de pluie de nitrates tout formés.

La production de l'acide nitrique par l'ammoniaque et par les matières organiques du sol arable est bien prouvée par les expériences en plein champ de Rothamsted. L'eau de drainage d'hiver provenant des différents plants du champ expérimental de froment contient des nitrates en quantités à peu près proportionnelles au poids des sels ammoniacaux qu'on y avait déposés l'automne précédent (*Journ. Roy. Agr. Soc.*, 1873, p. 334, 337), tandis que l'eau de drainage, riche en nitrates, qu'on obtient d'un sol qui n'a pas été fumé pendant huit ans, puise certainement la plus grande partie de son azote dans ces matières organiques du sol.

On a recherché bien des fois la manière dont la nitrification se produit. On sait qu'un mélange d'azote et d'oxygène produit de l'acide hypoazotique quand il est soumis à des décharges électriques répétées, mais on a eu la preuve que l'ozone est incapable d'oxyder l'azote gazeux. L'ammoniaque peut être convertie en acide hypoazotique ou ni-

trique, soit au moyen des décharges électriques en présence de l'oxygène ou par l'action de l'ozone, mais jamais par l'oxygène ordinaire (L. Carius, *Annal. Chem. Phys.*, t. XXIV, p. 31). L'ammoniaque peut aussi, suivant quelques observateurs (Pesci, Thenard, Knop), s'oxyder en acide nitrique par un contact prolongé avec l'oxyde ferrique à la température ordinaire. On sait très-peu de chose relativement à la production de l'acide nitrique des corps organiques nitrogénés. On suppose généralement que, quand des corps de cette nature se décomposent dans un milieu poreux offrant une surface suffisamment grande pour l'oxydation, il doit se former nécessairement des nitrates, surtout quand il s'y trouve une base salifiable. Mais cette supposition n'a, je crois, jamais été vérifiée par l'expérience. L'action de l'oxygène ordinaire sur la matière organique est remplacée dans la théorie de quelques auteurs par l'action de l'oxyde ferrique et de l'ozone.

Au mois de février de cette année, MM. Schlœsing et Müntz ont présenté à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 301) les résultats d'une expérience qui prouve, dans leur opinion, que la nitrification est due à l'action d'un ferment organisé ; et que par le fait ce serait probablement une fonction d'une forme inférieure de la vie végétale. Cette théorie de la nitrification, ajoutent-ils, a déjà été considérée comme probable par Pasteur, dès l'année 1862. Pasteur, en examinant l'oxydation active produite par les mycodermes dans différentes espèces de matières organiques, a exprimé l'opinion que la nitrification demandait à être de nouveau étudiée à ce point de vue. Les expériences de Schlœsing et Müntz ayant servi de point de départ pour celles qui ont été conduites à Rothamsted, il est nécessaire d'en rendre d'abord compte d'une manière succincte.

Le but des expérimentateurs était d'abord de s'assurer si la présence de la matière humique était nécessaire à la pu-

rification des eaux d'égout par le sol. Dans ce dessein, ils prirent un tube de verre de 1 mètre de long et le remplirent d'un mélange de sable quartzeux calciné et de pierre à chaux réduite en poudre ; on employa 5 kilogrammes de sable et 100 grammes de pierre à chaux pour préparer cette colonne de sol purement minéral, que l'on arrosa ensuite d'eau d'égout dans une proportion telle, que ce liquide mit huit jours à traverser le sol.

Pendant les vingt premiers jours, l'eau d'égout traversa le sol sans subir d'altération ; mais, après ce temps, de l'acide nitrique commença à se montrer dans le liquide filtré et augmenta rapidement jusqu'à ce que le liquide provenant du filtrage ne contînt plus d'ammoniaque, mais seulement des nitrates. Les auteurs se posent les questions suivantes : Était-ce un simple cas d'oxydation et alors pourquoi vingt jours s'écoulèrent-ils avant le commencement de la réaction ? Ou bien était-il nécessaire que des germes fussent semés et commençassent à pousser avant que la terre produisît un effet ; dans ce cas la raison du délai apporté à la nitrification devient évidente.

Après avoir fait passer l'eau d'égout pendant quatre mois et obtenu l'oxydation complète de son ammoniaque, les auteurs placèrent un petit vase de chloroforme au haut de la colonne, de manière que la vapeur de chloroforme se répandît continuellement sur la terre. Müntz avait montré, dans un travail précédent (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1250), que le chloroforme suspend l'action des ferments organisés, tandis qu'il n'a qu'une action faible ou nulle sur les ferments solubles. Dix jours après l'introduction de la vapeur du chloroforme, tous les nitrates avaient disparu de l'eau qui s'écoulait et l'eau d'égout traversait le sol complétement intact ; il était donc clair que la nitrification avait été occasionnée par quelque agent dont l'activité était détruite par la présence du chloroforme.

Après avoir laissé agir le chloroforme pendant quinze

jours, le vase qui le contenait fut enlevé. La nitrification ne recommença pas avec l'éloignement du chloroforme. Pendant sept semaines, l'eau d'égout passa au travers du sol sans se transformer; on essaya alors de semer de nouveau dans la colonne de sable les organismes nécessaires à la nitrification. Dans ce but, on délaya dans de l'eau 10 grammes de terre végétale connue pour se nitrifier aisément, et le liquide trouble fut versé sur la colonne de sable. Huit jours après cette opération, les nitrates apparurent de nouveau dans l'eau d'écoulement. L'eau d'égout mettant huit jours à traverser la colonne de sable, cet espace de temps était le plus court au bout duquel la nitrification pût devenir apparente.

Telles sont les recherches de MM. Schlœsing et Müntz. Ils en concluent que dans l'exemple qu'ils ont sous les yeux, ainsi que dans d'autres cas de nitrification rapide, l'oxydation est produite par l'action d'un organisme vivant; mais ils se gardent bien d'affirmer que ce soit là le seul moyen par lequel la nitrification puisse avoir lieu.

Cette nouvelle théorie de la nitrification a certainement une très-grande importance. Une série de recherches sur la quantité de nitrates contenus dans des sols de formation connue étant actuellement en cours d'exécution à Rothamsted, on a pensé qu'il serait utile de soumettre cette théorie à l'épreuve de nouvelles expériences. La conclusion de MM. Schlœsing et Müntz est basée sur deux sortes d'épreuves : 1° l'action des vapeurs antiseptiques pour prévenir la nitrification; 2° la possibilité de provoquer la nitrification en semant une substance déjà nitrifiante. Nous allons décrire d'abord les expériences faites sur le premier point.

On prit de la terre à la surface d'un jardin potager après une forte pluie et par conséquent dans un moment où il s'y trouvait peu de nitrates. Cette terre fut séchée à l'air, écrasée et tamisée, et la poudre fine qui en résulta fut em-

ployée aux expériences. Deux séries d'expériences furent faites avec cette terre; mais, la méthode générale employée dans les deux cas étant la même, il suffira de la décrire une fois.

Prenant quatre tubes de verre, on plaça dans chacun d'eux 100 grammes de terre. Dans la première expérience, les tubes étaient de longueur inégale. Dans la deuxième épreuve, ils étaient tous de 12 pouces de haut. Dans la première expérience, ils furent remplis de terre sèche à laquelle on ajouta ensuite graduellement 10 centimètres cnbes d'eau. La moitié supérieure de la colonne fut ainsi mouillée seulement. Dans la seconde expérience, la terre fut uniformément mélangée avec 20 centimètres cubes d'eau avant d'être introduite dans les tubes, de sorte que la colonne entière était humide. La partie inférieure de chacun des quatre tubes fut mise en contact avec une petite pompe à eau qui servait d'aspirateur, tandis que la partie supérieure était en contact avec un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée avec de l'acide sulfurique très-diluée. Ce tube en U assurait à la terre un renouvellement d'air humide et interceptait toutes les vapeurs ammoniacales qui auraient pu exister dans le laboratoire. Pour trois des tubes sur les quatre, on avait interposé, entre le tube contenant de la terre et celui qui contenait de la pierre ponce et de l'acide sulfurique, une bouteille de 310 grammes contenant des morceaux d'éponge et munie d'un bouchon et de deux tubes. L'éponge dans l'une de ces bouteilles était humectée d'une petite quantité d'acide carbonique. L'éponge d'une seconde bouteille reçut du sulfure de carbone. La troisième contenait du chloroforme. L'acide carbonique, étant peu volatil, ne fut pas renouvelé pendant le cours de l'expérience. On usa 5 centimètres cubes de sulfure de carbone et de chloroforme pendant le premier jour de l'expérience, et tous les sept jours on en remit 2 centimètres cubes sur l'éponge. Ces liquides étant très-volatils, il est évident que, pendant une grande partie

des expériences, la quantité de sulfure et de chloroforme entraînée dans la terre a été très-faible. Le résultat de ces arrangements fut que l'on aspirait au travers de la terre contenue dans l'un des tubes un air humide dépourvu d'ammoniaque, et que les trois autres tubes permettaient à l'air d'arriver à la terre plus ou moins chargé de vapeurs antiseptiques. Presque tous les jours on fit l'aspiration par chaque tube pendant une heure ou une heure et demie.

La première série d'expériences commença le 29 juin et se termina le 7 août, ayant duré en tout trente-neuf jours. La seconde série commença le 24 septembre et dura quarante-six jours, jusqu'au 9 novembre.

A la fin de chaque expérience la terre de chaque tube fut lavée avec de l'eau chaude, le chlore séparé avec du sulfate d'argent et l'acide nitrique et nitreux finalement mesuré par la méthode de Creem et Frankland. Une grande quantité de mousse se produisait dans le tube agité, et dans quelques cas la totalité du gaz ne put pas être transmise du tube agité dans l'eudiomètre. Les déterminations qui sont trop faibles par cette cause sont marquées d'un astérisque dans le tableau suivant. Les déterminations appartenant à la seconde série d'expériences ont été faites plus exactement. Un sommaire des résultats se trouve dans le tableau suivant :

Azote à l'état de nitrate et de nitrite pour un million de parties de terre séchée à l'air.

Nature de la terre.	Première expérience.	Seconde expérience.
Terre naturelle	6,12	8,91
Traversée par l'air	40,87	50,86
» avec de l'acide carbonique	17,20	40,77
» du sulfure de carbone	6,70	9,75
» du chloroforme	9,48	7,86

En considérant ces chiffres, on reconnaît évidemment qu'une grande partie de la nitrification a été déterminée,

dans chaque cas, par l'aspiration de l'air ordinaire au travers de la terre de jardin, la quantité étant plus considérable dans la seconde expérience où la terre contenait plus d'eau, et était humectée entièrement.

Dans les deux cas, l'effet de la vapeur d'acide carbonique pour prévenir la nitrification est imparfait, quoiqu'il le soit moins dans la première que dans la seconde expérience. Ce fait s'explique, je pense. L'acide carbonique ne se vaporise que lentement à la température ordinaire, et la vapeur est soluble dans l'eau. Pendant la seconde série d'expériences, la température du laboratoire était plus basse, le tube contenant la terre était plus long et la terre uniformément humide. Il entrait donc dans la terre une plus petite quantité de vapeur carbonique que dans la première expérience, et la quantité entrée était retenue dans la partie supérieure de la terre mouillée, tandis que la nitrification continuait, sans être troublée, dans la partie inférieure. Quand le tube fut enlevé à la fin de l'expérience, on s'aperçut que la ouate placée à sa partie inférieure était couverte de moisissures et l'on n'y reconnaissait aucune odeur d'acide carbonique, tandis que le coton placé à la partie supérieure était tout propre et que l'odeur d'acide carbonique y était manifeste. Dans la première expérience, comme on l'a déjà dit, la partie supérieure de la colonne était seule réellement humide; dans ce cas, la nitrification était empêchée par l'acide carbonique, tandis qu'à la partie inférieure la nitrification s'opérait lentement, faute d'humidité. Nous apprenons par cette expérience que la vapeur d'acide carbonique ne peut pas être employée avec succès comme antiseptique quand il s'agit de pénétrer un corps humide, tandis que le sulfure de carbone remplit parfaitement cette condition. Lorsque la terre a été traitée par le chloroforme ou le sulfure de carbone, le coton s'est trouvé parfaitement propre sur deux extrémités de la colonne et l'odeur se faisait sentir aussi bien à la partie inférieure qu'au sommet. La quantité de nitrates trouvés dans cette

terre est si peu différente de celle qui s'y montrait avant l'aspiration que nous pouvons admettre avec certitude que dans les deux cas il ne s'est pas produit de nitrates, ou il s'en est produit une quantité tout à fait insignifiante pendant le cours de l'expérience. Le résultat de cette partie des recherches est donc de prouver que la vapeur de chloroforme empêchera effectivement la nitrification dans une terre riche en matière végétale, ce qui confirme absolument les résultats obtenus par MM. Schloesing et Müntz dans leurs expériences sur l'eau d'égout. On voit également que le sulfure de carbone est aussi efficace que le chloroforme, tandis que l'acide carbonique est probablement efficace dans la mesure de son contact avec la terre. Il paraît démontré que la classe des antiseptiques est ennemie de la nitrification, ce qui s'expliquerait difficilement si la nitrification n'était qu'une simple oxydation.

Nous allons nous ocuper maintenant des expériences faites à Rothamsted sur le second point recherché. Le but était de s'assurer si la nitrification pouvait être provoquée dans une solution faible de chlorhydrate d'ammoniaque en y introduisant une légère quantité de matière nitrifiante.

On prit quatre bouteilles de la capacité de $0^{lit},56$ en verre d'un vert pâle ; chacune fut remplie à moitié avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, telle que $1 = 0^{gr},000005$ d'ammoniaque, à laquelle on ajouta une petite quantité de phosphate acide de potassium. Le phosphate était destiné à fournir de la nourriture à l'organime que l'on allait introduire bientôt. Deux de ces bouteilles furent placées près de la fenêtre et les deux autres dans une armoire obscure. L'une des bouteilles de chaque série reçut 1 centimètre cube d'un mélange composé de 1 gramme de terre du potager avec 5 centimètres cubes d'eau. La terre employée pour cette expérience était riche en acide nitrique ; elle avait été cependant tenue depuis deux ou trois ans dans un état de dessiccation à l'air. L'expérience commença le 19 mai.

On essaya toutes les bouteilles le 2 juin, mais on n'y trouva pas d'acide nitrique. Pensant que la légère acidité de la solution pouvait être défavorable à la nitrification, on ajouta à chaque bouteille un peu de carbonate de calcium récemment précipité.

Le 11 juin, les solutions furent essayées de nouveau : on n'y trouva pas d'acide nitrique. La bouteille exposée au jour et dans laquelle on avait ajouté un peu de terre de jardin commençait à présenter une sorte de végétation verte au fond. Pensant que la solution pouvait être trop forte ou que les germes de la terre de jardin avaient perdu leur vitalité en étant trop longtemps conservés, on remplit jusqu'au haut toutes les bouteilles avec de l'eau et les deux bouteilles déjà ensemencées reçurent chacune 1 gramme de terre prise à la surface du sol, que l'on avait recueillie trois semaines auparavant sur l'emplacement d'un cercle féerique. Il est à peine nécessaire d'expliquer que les cercles féeriques que l'on trouve dans les prairies contiennent dans leur enceinte une herbe luxuriante et une plus ou moins grande quantité de champignons. Dans le cas présent, on avait pris un échantillon du sol à la profondeur de 12 pouces; cet échantillon contenait dans sa partie supérieure une petite quantité de mycélium. La totalité des 12 pouces fut séchée à l'air, écrasée et tamisée, et 1 gramme de cette terre pulvérisée fut pris pour chacune des bouteilles ensemencées.

On examina ensuite les bouteilles le 11 octobre. Il n'y avait pas d'acide nitrique dans les bouteilles non-ensemencées. La végétation verte avait augmenté dans la bouteille placée au jour. Il ne se trouva pas d'acide nitrique dans cette bouteille ; au moyen de l'essai de Nessler, on reconnut que l'ammoniaque s'y trouvait encore en abondance. La bouteille ensemencée, conservée dans l'obscurité, présentait un état tout différent ; ici se trouvait de l'acide nitrique en abondance, 18,89 parties d'azote par million de parties, tandis que l'essai de Nessler montra que l'am-

moniaque avait complétement disparu. Malheureusement on ne connaissait pas exactement la force de la solution de chlorhydrate d'ammoniaque avant la nitrification, puisque, à l'examen précédent, on l'avait dissous à peu près dans un volume égal d'eau. Si la dissolution avait été exactement à deux fois son volume, elle aurait contenu 20,58 parties d'azote par million.

Nous avons donc ici une nitrification complète d'un sel d'ammoniaque amené sans aucune aération du fluide, par la simple addition d'une petite partie de terre d'un cercle féerique et de faibles quantités de phosphates, potasse et chaux. L'action s'est produite exclusivement dans l'obscurité; le mélange, parfaitement semblable, exposé à la lumière du jour ne montre aucune nitrification.

Il était évident que, si la solution que l'on venait d'obtenir était réellement pleine d'organismes nitrifiants, elle devait pouvoir agir elle-même comme semence et provoquer la nitrification dans d'autres solutions. Le 15 octobre, on agita la bouteille qui contenait la solution complétement nitrifiée et l'on ajouta 1 centimètre cube de son contenu à chacune des bouteilles, l'une exposée à la lumière du jour, l'autre à l'obscurité, qui étaient jusque-là restées sans être ensemencées.

Les solutions furent examinées le 6 novembre. Celle de la fenêtre ne présentait pas d'acide nitrique; celle de l'armoire en contenait une trace d'environ 0,72 parties par million. Pensant que l'organisme nitrifiant pouvait réclamer du carbone organique pour faciliter sa croissance et que ces solutions n'en fournissaient pas, on ajouta à chaque bouteille $0^{gr},050$ de tartrate acide de potasse.

On examina de nouveau les solutions le 19 novembre. Celle qui était exposée à la lumière du jour ne montrait toujours pas d'acide nitrique. Celle qui était dans l'obscurité contenait maintenant de l'acide nitrique dans la proportion de 2,04 de l'azote par million.

Le 3 décembre, l'acide nitrique de la solution maintenue

dans l'obscurité s'était élevé à 11,89 d'azote par million, mais il ne s'en trouvait pas du tout dans la bouteille restée près de la fenêtre. L'expérience continue.

Nous avons ici la preuve que la nitrification peut être propagée d'une solution dans une autre, tandis que sans cet ensemencement il n'y aurait aucune nitrification. Les conclusions de MM. Schlœsing et Müntz se trouvent encore confirmées, avec l'addition de ce fait important, que l'obscurité paraît être nécessaire à l'action des germes nitrifiants.

Il est donc très-probable que la nitrification observée dans la terre et dans les eaux est due à la croissance de quelque mycoderme. Ce procédé est parfaitement analogue à celui de la fermentation acétique, dans laquelle l'alcool est oxydé par le développement du *mycoderma aceti*. Le mycoderme qui produit la nitrification a probablement des caractères spéciaux et devra être recherché par l'examen microscopique des solutions nitrifiées déjà décrites. Cette partie de l'observation doit être abandonnée à d'autres observateurs.

Post-scriptum (4 janvier 1878). — Dans un travail lu à la Société royale le 6 décembre, MM. A. Downes et Blunt démontrent que la lumière est contraire au développement des bactéries; quelques heures d'exposition à la lumière du jour suffisent même, dans bien des cas, pour détruire les germes existant dans un fluide organique, tandis que, dans des solutions de même nature conservées dans l'obscurité, des bactéries se développent librement. Cette observation est évidemment concordante avec les faits que nous avons déjà exposés relativement à l'influence de la lumière sur la nitrification. L'influence de la lumière sur la nitrification n'était pas tout à fait inconnue ; il y est fait allusion deux fois dans la Chimie de Gmelin (*Cavendish Society's translation*, t. III, p. 68 ; t. VII, p. 92), mais beaucoup de savants ayant étudié ce sujet n'en parlent pas.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIV (5e SÉRIE).

PLANCHES.

ERRATA.

Le titre du Mémoire de M. Landolt : *Recherches sur le pouvoir rotatoire* (p. 559) a été omis dans la table des matières du t. XIII (numéro d'avril).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.